Die elektrolytische Gewinnung von α- u. β-Wolfram aus Phosphatschmelzen.

Von der
Technischen Hochschule zu Breslau
zur Erlangung der Würde
eines Doktor-Ingenieurs
genehmigte

Dissertation.

Vorgelegt von
Dipl.-Ing. Otto Bretschneider
aus Chemnitz.

Tag der mündlichen Prüfung: 13. Mai 1931.

— 1931 —

Referent: Prof. Dr. Dr.-Ing. E. h. O. Ruff.
Korreferent: Prof. Dr. B. Neumann.

Auszug erschienen in Z. anorg. allgem. Ch. 198 116.

Herm. Prinz, Bückeburg.

Die elektrolytische Gewinnung von α- und β-Wolfram aus Phosphatschmelzen.

Von der

Technischen Hochschule zu Breslau

zur

Erlangung der Würde

eines Doktor-Ingenieurs

genehmigte

D i s s e r t a t i o n.

Vorgelegt von

Dipl.-Ing. Otto B r e t s c h n e i d e r

aus Chemnitz.

Tag der mündlichen Prüfung: 13. Mai 1931.

- 1931 -

*24087

Referent: Prof. Dr. Dr.-Ing. E.h. O Ruff.
Korreferent: Prof. Dr. B. Neumann.

****

Auszug erschienen im Z.anorg.allgem.Ch. 198 116.

****

Herm. P r i n z
Bückeburg.

M e i n e n E l t e r n .

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41548224_0014

Inhaltsverzeichnis.

****

Seite

Einleitung:..... 1

Vorversuche:..... 4

Versuchsanordnung..... 7

Untersuchung der Kathodenprodukte..... 9

A) Die Elektrolyse in sauren Schmelzen:.... 10

1.) Die Elektrolyse in geschm. Metaphosphorsäure + Wolframtrioxyd..... 10

2.) Die Elektrolyse in geschm. Metaphosphorsäure + Metaphosphat + Wolframtrioxyd..... 19

3.) Die Elektrolyse in geschm. Metaphosphaten + Wolframtrioxyd..... 22

B) Die Elektrolyse in alkalischen Schmelzen: 25

1.) Die Elektrolyse in geschm. Pyrophosphat + Wolframtrioxyd..... 25

2.) Theoretisches zur Wolframabscheidung.. 32

3.) Wolframelektrolysen aus chloridhaltigen Phosphatschmelzen..... 37

C) Die neue Modifikation des Wolframs:..... 44

1.) Die quantitative Analyse..... 46

2.) Thermische Behandlung zur Feststellung der Umwandlung..... 47

3.) Dichtebestimmungen..... 50

4.) Morphotropie-Betrachtungen..... 53

5.) Über die Bildung des β-Wolframs..... 54

Zusammenfassung..... 58

*****

*

Einleitung.

Herr Priv.-Doz. Dr. H. Hartmann hat sich zum Ziel gesetzt, ganz allgemein die Elektrolyse von geschmolzener Metaphosphorsäure bzw. Alkaliphosphaten, in denen Metalloxyde gelöst sind, zu studieren, um solche Schmelzen für die elektrolytische Metallgewinnung nutzbar zu machen. In der vorliegenden Arbeit soll nun untersucht werden, inwieweit Wolfram aus solchen Schmelzen durch den elektrischen Strom abgeschieden werden kann.

Die elektrolytische Abscheidung von Wolfram aus dem Schmelzfluß ist schon oft Gegenstand zahlreicher Versuche gewesen. Erst kürzlich ist von Alterthum[1] eine zusammenfassende Arbeit über Wolfram erschienen. Aus der Literatur ist zu ersehen, daß die Untersuchungen über Schmelzflußelektrolysen von Wolfram sehr weit zurückreichen. Bereits 1867 hat Zettnow[2] durch Schmelzflußelektrolyse von Natriumwolframat einige kleine Kristalle von Wolfram auf einer Eisenkathode niedergeschlagen. Die dabei erforderliche sehr hohe Temperatur ist später von Hallopeau[3] durch Anwendung von Lithiumparawolframat auf 1150° erniedrigt worden. Als Elektroden ist Platin verwendet worden, das dabei erhaltene Wolfram war deshalb stets platinhaltig. Stavenhagen[4] hat später festgestellt, daß dabei im wesentlichen nur Wolframbroncen abgeschieden werden. Die Schmelzelektrolyse von Bariumwolframat im Graphittiegel haben Weiß und Martin[5] bei 2000°

---

1) Z.angew.Chem. 42 275, 308.
2) Pogg. Ann. 136 16, 24.
3) Compt.rend. 127 621, 755.
4) Ber. 32 3064.
5) Z.f. anorg. u. allg.Chem. 65, 279.

durchgeführt, sie erhielten einen kohlenstoffhaltigen Wolframregulus von 90% Wolframgehalt. Ein amerikanisches Verfahren[6] elektrolysiert Wolfram aus einem Gemisch von Wolframtrioxyd + Aetzkalk. Dieses Verfahren arbeitet zum ersten Male mit basischen Elektrolyten. Diese Tatsache in ihrer Bedeutung wirklich erkannt zu haben, ist das Verdienst eines holländischen Verfahrens, das mit neutralem Alkaliwolframat als Elektrolyten arbeitet, dem von vornherein etwas Aetznatron zum Alkalischhalten zugesetzt wird. Lediglich dieses Verfahren von J. van Liempt[7] brachte auf dem Gebiet der Schmelzflußelektrolyse von Wolfram einen Fortschritt insofern, als es ermöglichte, Wolfram in hohem Reinheitsgrad auf der Unterlage abzuscheiden. Diese elektrolytische Wolframabscheidung benötigt jedoch ebenfalls wie die älteren Verfahren sehr hohe Temperaturen - über 1000° -, um zu reinem Wolfram zu gelangen.

Sämtliche Versuche, Wolfram in wässriger Lösung oder in organischen Lösungsmitteln elektrolytisch abzuscheiden, führen höchstens zu Beginn zu einer Wolframabscheidung, welche aber sehr bald aufhört,und deshalb keinerlei Aussichten auf technische Verwendung bieten. So versuchten unter anderem auch Neumann und Richter[8] die elektrolytische Wolframabscheidung aus wässrigen Cyan- und Oxalatdoppelsalzlösungen des Wolframs. Es konnte auf diesem Wege nur die Reduktion bis zu braunem WO_2 erreicht werden. Bei der Verwendung organischer Lösungsmittel, in denen

---

6) Am.Pat. 973 336.
7) Z.f. Elektrochem. 31, 249
8) Z.f. Elektrochem. 30, 474.

Wolframhexachlorid gelöst wurde, konnte eine geringe Metallabscheidung nur durch die Elektrolyse des Hexachlorides in Glycerin erhalten werden. Nach kurzer Zeit häufen sich hier die Zersetzungsprodukte des Glycerins derart an, daß der Stromdurchgang aufhört. Weitere Literaturangaben über die Wolframelektrolyse in wässrigen Lösungen oder in organischen Lösungsmitteln finden sich in der Arbeit von Neumann und Richter.

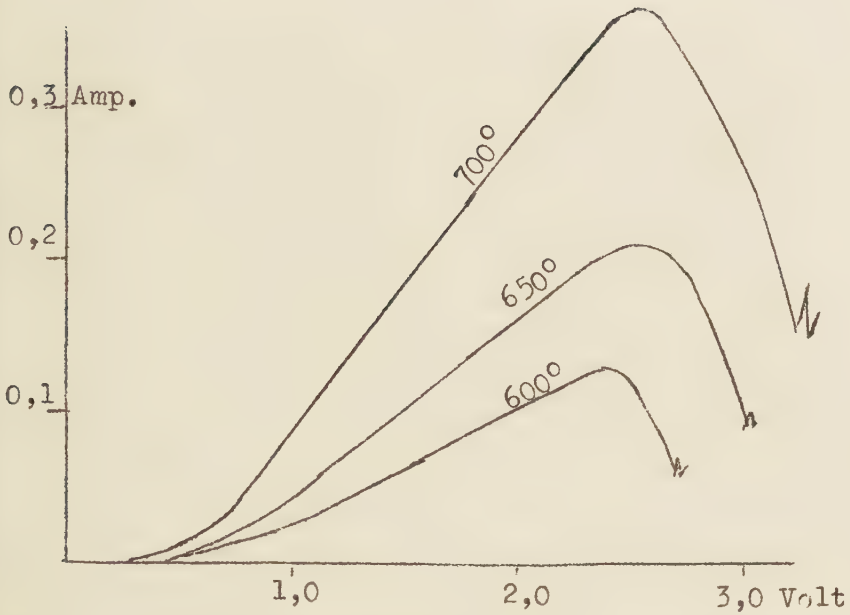
Alkalimeta- und pyrophosphate lösen in geschmolzenem Zustande schon bei 600-700° große Mengen Wolframtrioxyd zu einer verhältnismäßig dünnflüssigen Schmelze auf. In solchen Schmelzen kann das Wolfram im komplexen Anion enthalten sein. Dieser Komplex wird aber nur so lange beständig sein können, als das Wolfram in sechswertiger Form vorliegt. Sobald es aber durch elektrolytische Reduktion in niedrigere Wertigkeitsstufen überführt wird, nimmt es immer basischeren Charakter an und wird dann etwa als vier- oder dreiwertiges Wolframion der unmittelbaren elektrolytischen Abscheidung zugänglich werden. Es besteht jedoch die Gefahr, daß bei der Elektrolyse solcher Schmelzen neben der Entladung von Wolframionen gleichzeitig eine Reduktion des Phosphations stattfinden kann. In diesem Falle ist die Bildung von Phosphor, Phosphorwasserstoff oder Wolframphosphiden zu erwarten. Die nachfolgenden Versuche zeigen nun, unter welchen Bedingungen das Phosphation elektrolytisch reduziert wird und wie die Bildung von phosphorhaltigen Kathodenprodukten unterbunden werden kann.

Vorversuche.

****

Die ersten Versuche, eine Schmelze von reiner Metaphosphorsäure, in welcher Wolframtrioxyd im Verhältnis $10HPO_3 : 1WO_3$ gelöst war, zu elektrolysieren, wurden in folgender Anordnung vorgenommen. In einem gewöhnlichen Hess'schen Tontiegel wurde der vorher im Gasofen bei etwa 750° zubereitete Elektrolyt eingetragen und bei 600° zwischen einem Nickeldraht von 2 mm ∅ als Kathode und einem Kohlestreifen von 10 mm Breite und 5 mm Dicke, welcher etwa 10 mm tief in die Schmelze eintauchte, als Anode elektrolysiert. Schon bei diesen ersten Versuchen stellten sich der Durchführung große Schwierigkeiten entgegen. Zunächst wurde festgestellt, daß kurze Zeit nach Beginn der Elektrolyse die Stromstärke sehr stark zurückging. Oberhalb bestimmter Klemmenspannungen war es nur möglich, kleine Stromstärken durch den Elektrolyten zu schikken, unabhängig davon, wie groß die angelegte Klemmenspannung gewählt wurde. Um die Ursache dieser Erscheinung zu studieren, sind in der eben beschriebenen Versuchsanordnung mit dem Schmelzelektrolyten $10\ HPO_3 : 1WO_3$ bei verschiedenen Temperaturen Stromstärkespannungskurven aufgenommen worden. Gleichzeitig wurde mit Hilfe der Wheatstone'schen Brückenschaltung der Widerstand zwischen Kathode und Anode im Elektrolyten gemessen. In Figur 1 sind auf der Ordinate die Stromstärken und auf der Abscisse die Klemmenspannungen aufgetragen worden:

(Figur 1 siehe umseitig).



Figur 1: Stromspannungskurven der Schmelze 10 HPO_3: 1WO_3.

Zunächst lassen die Kurven deutlich erkennen, daß bei jeder Temperatur mit steigender Klemmenspannung ein Grenzwert der Stromstärke erreicht wird, von wo ab sie spontan absinkt. Dieser Grenzwert wurde um so früher erreicht, je niedriger die Temperatur war. Man kann also mit dieser Versuchsanordnung beispielsweise bei 650° nie Stromstärken von etwa 0,3 Amp. erreichen, welche, wie die späteren Versuche zeigen werden, für die Elektrolysen erforderlich sind. Aus den Stromstärkespannungskurven lassen sich ferner die Zersetzungsspannungen des Elektrolyten bei den gemessenen Temperaturen auf der Abszisse ablesen. Wenn man nun unter Berücksichtigung dieser Zersetzungsspannung den Gleichstromwiderstand bei den gemessenen Stromstärken nach dem Ohm'schen Gesetz berechnet, so

erkennt man, daß der Widerstand gegen Gleichstrom bei der Grenzstromstärke plötzlich sehr groß wurde, während der Wechselstromwiderstand, welcher kurz nach Unterbrechung des Gleichstromes wieder gemessen wurde, während des Versuches sich kaum wesentlich geändert hatte. Da beim Anlegen einer Klemmenspannung, welche größer ist als diejenige, die der Grenzstromstärke entspricht, nur ein Stromstoß durch das Bad fließt und die Stromstärke nachher wieder sehr stark abnimmt, kann daraus geschlossen werden, daß durch die Elektrolyse im Bad ein Gleichstromwiderstand entstanden sein muß, welcher nach Stromunterbrechung sofort wieder verschwindet. Der Verlauf der Stromspannungskurven berechtigt zu der Annahme, daß die Ursache des Gleichstromwiderstandes auf schlechter Benetzbarkeit der Elektroden durch die Schmelze infolge von Gasentwicklung beruht. Zum Beweis dafür wurde eine Hilfselektrode, ein Nickelblechstreifen, in die Schmelze getaucht und während der Elektrolyse nach Überschreitung der Grenzstromstärke einmal die Klemmenspannung zwischen Hilfselektrode und Kathode = Kl_K und ein anderes Mal zwischen Hilfselektrode und Anode = Kl_A gemessen. Auf diese Weise wurde in einem Elektrolyt von 10 HPO_3 : $1WO_3$ bei 600° gefunden:

$$Kl_K = 0{,}3\ V \qquad Kl_A = 1{,}8\ V$$

Dieses Ergebnis bestätigte die Vermutung von dem Vorhandensein eines Übergangswiderstandes von der Schmelze zur Elektrode, und zwar tritt dieser Widerstand, wie die Messung lehrt, an der Kohlenanode auf. Aus dieser Erkenntnis folgt, daß der Übergangswiderstand an der Kohle für die in Frage kommenden Stromstärken dadurch beseitigt werden kann, daß eine möglichst große Anodenoberfläche gewählt wird. Mit der daraus sich ergebenden Versuchsanordnung war in den folgenden Versuchen auch tatsäch-

lich dieser Übelstand behoben.

Ferner war auch schon bei den ersten Versuchen beobachtet worden, daß die Kohle an der Oberfläche der Schmelze außerordentlich schnell abbrennt, während der in die Schmelze eintauchende Teil kaum wesentlich angegriffen wurde. Außerdem war es nicht möglich, mit saurer Schmelze Elektrolysen längere Zeit auszuführen, da die gewöhnlichen Schamottetiegel bei den in Frage kommenden Temperaturen infolge des Angriffs durch die Metaphosphorsäure für den Elektrolyten durchlässig wurden. Für Schmelzen aus Wolframtrioxyd + Metaphosphorsäure oder Metaphosphat eigneten sich Tiegel aus Tonerde mit 30% Kaolinzusatz sehr gut, die nach Ruff und Goebel[9] selbst gefertigt und bei 1800° in einem Wolframdraht-Zirkonofen nach Fehse[10] gebrannt wurden. Für Schmelzen aus Wolframtrioxyd + Pyrophosphat konnten wieder Hess'sche Tontiegel verwendet werden.

Aus diesen Beobachtungen ergab sich nun folgende

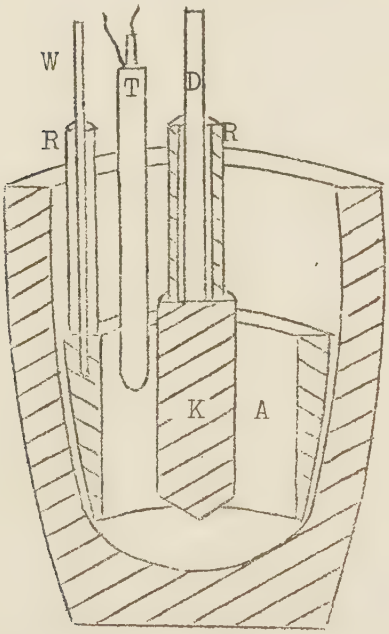
Versuchsanordnung.

In einem Tonerde- bzw. Schamottetiegel (Fig.2) von etwa 35 mm Durchmesser und 60 mm Höhe wurde als Anode A ein Kohlezylinder von ca. 35 mm ∅ außen und ca. 30 mm ∅ innen und 25 mm Höhe gestellt. Als Kathode K wurde ein Nickelblock von ca. 10 mm ∅ und 30 mm Länge benutzt, welcher koaxial zu Anode und Tiegel angeordnet wurde. Hierdurch konnte gleichzeitig eine möglichst gleichmässige Stromlinienverteilung erzielt werden. Die Stromzuführung zur Anode war ein Wolframstab W von 2 mm ∅, welcher in eine Bohrung der Kohle eingeklemmt war, diejenige zur Kathode war ein Nickeldraht D von etwa 3 mm ∅. Beide Stromzuführungen waren gegen Angriff durch die Schmelze und gegen Oxydation durch Luftsauerstoff mit Asbestp. pier und darüber gesteckten Quarzröhrchen R geschützt. Nik-

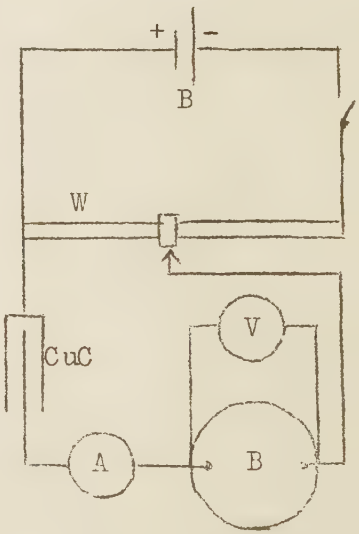
---

9) Ztschr.anorg.u.allgem.Chem. 133 220.
10) Z.techn.phys. 8 119.

kel eignete sich gegenüber anderen Metallen, wie z.B. Eisen oder Kupfer, deshalb besonders gut als Kathodenmaterial, weil es bei den in Frage kommenden Temperaturen und Stromdichten die beste Widerstandsfähigkeit gegen Angriff durch die Schmelze zeigte. Die Temperatur wurde mit einem Platin-Platinrhodium-Thermoelement T gemessen, das während des Versuches in die Schmelze eintauchte. Die Heizung erfolgte durch einen elektrischen Tiegelofen mit Chronindrahtwicklung.



Figur 2: Elektrolysiergefäß.



Figur 3: Schaltungsskizze.
B=Stromquelle, ca. 4 V.
W=Spannungsteiler
CuC=Kupfercoulometer
V=Voltmeter 1-3 V.
A=Maperemeter 0,001-1 Amp.
E=Elektrolysiergefäß.

Die Schaltung war die übliche und ist in Fig.3 wiedergegeben. Man erkennt daraus, daß jede beliebige Spannung vom Spannungsteiler abgenommen und an das Bad angelegt werden konnte.

Die Untersuchung der Kathodenprodukte.

Nach Beendigung der Elektrolysen wurde die Kathode von der noch anhaftenden Schmelze durch Kochen mit etwa $\frac{n}{10}$ Schwefelsäure befreit. Die Schmelze ging dabei leicht mit blauer Farbe in Lösung. Die Kathodenprodukte fielen zum Teil von der Elektrode ab und mußten wiederholt mit verdünnter Säure in der Hitze behandelt werden, bis die letzten Spuren Schmelze von der fein verteilten Substanz abgelöst waren. Dann wurde das Produkt an der Luft getrocknet.

Zur qualitativen Analyse wurde die Substanz in einer Schmelze von 50% Aetznatron + 50% Natriumnitrit aufgeschlossen, dann mit Wasser ausgelaugt und in dieser Lösung das Nitrit mit Salpetersäure zerstört. Wenn dabei schon Wolframsäure ausfiel, so konnte daraus geschlossen werden, daß nur äußerst wenig Phosphor in der Substanz vorhanden war, da 1 Mol Phosphorsäure bis zu 12 Mole Wolframsäure komplex zu binden vermag. Die salpetersaure Lösung wurde nun ammoniakalisch gemacht, mit Magnesiamixtur versetzt und längere Zeit stehen gelassen. Wenn dann Magnesium-Ammoniumphosphat ausgefallen war, so wurde dieses filtriert und die Phosphorsäure nochmals in saurer Lösung als Ammonium-Phosphormolybdat identifiziert bzw. quantitativ bestimmt. Im Filtrat der Magnesium-Ammoniumphosphat-Fällung wurde durch starkes Ansäuern mit Salpetersäure das Wolfram als gelbe Wolframsäure in der Hitze gefällt.

In den meisten Fällen wurden die Kathodenprodukte außerdem noch röntgenographisch nach dem Debye-Scherrer-Verfahren untersucht. Es wurde dazu in der üblichen Weise die mit Nickel gefilterte Kupfer-Ka-Strahlung (1,540 A°) einer Hadding-Röhre verwendet.

A. Die Elektrolyse in sauren Schmelzen.

1. Die Elektrolyse in geschm. Metaphosphorsäure + + Wolframtrioxyd.

Da keinerlei Anhaltspunkte über Schwermetallelektrolysen in geschmolzenen Phosphaten vorhanden sind, wurde zunächst damit begonnen, Auflösungen von Wolframtrioxyd in geschmolzener reiner Methaphosphorsäure der Elektrolyse zu unterwerfen, um einen Überblick über die dabei überhaupt auftretenden Kathodenprodukte zu erhalten. In der oben beschriebenen Versuchsanordnung wurden zunächst die in Übersicht 1 wiedergegebenen Elektrolysen mit einer Schmelze aus 10 HPO_3 : 1 WO_3 durchgeführt. Wie die qualitative Analyse der hierbei erhaltenen Niederschläge deutlich erkennen läßt, ist es nicht möglich gewesen, aus dieser Schmelze bei 600° reines Wolfram elektrolytisch abzuscheiden, sondern stets Phosphor neben Wolfram.

Um genauere Kenntnis über den Verlauf der Elektrolyse zu gewinnen, mußte versucht werden, festzustellen, ob an den Elektroden durch steigende Stromdichte etwa nacheinander verlaufende Vorgänge auftreten, mit der Absicht, diejenigen Kathodenpotentiale festzulegen, bei denen nur Wolfram elektrolytisch abgeschieden wird. Neumann und seine Mitarbeiter[11] haben die Zersetzungsspannung von Schmelzelektrolyten gemessen und die Elektrolysenprodukte untersucht, welche nach einer sprungartigen Änderung der Zer-

(Übersicht 1 siehe umseitig).

---

11) Z.f. Elektrochem. 21, 143, 152.

Übersicht 1.

Versuchsbedingungen					Versuchsergebnisse			
Nr.	Stromdichte A/cm^2	Stromstärke A	Klemmenspannung V	abgesch. Cu a.d. Coul. Kathode	Beschaffenheit des Kathodenproduktes	qual. Analyse.	Menge.	Bemerkungen.
	Temperatur = 600°							
1.	0,01	0,1	0,4	2,4 g	blasiger Belag fällt leicht ab	P neben wenig W	0,15 g	Während der Elektrolyse wurde PH_3-Geruch bemerkt.
2.	0,03	0,18	0,6	1,9 g		" "	0,1 g	
3.	0,05	0,5	0,8	2,6 g		" "	0,1 g	

setzungsspannung auftraten.
Hier wurde dieser Weg nicht eingeschlagen, sondern es ist versucht worden, direkt den Verlauf der Kathodenpotentiale bei steigender Stromdichte zu verfolgen. In der Literatur ist bis heute noch nichts bekannt über Messungen von absoluten Elektrodenpotentialen in Schmelzen bei den hier in Frage kommenden Temperaturen. Dadieu[12] hat vor einigen Jahren das Absolutpotential von Silber in geschmolzenem Silberbromid + Aluminiumbromid bei 100° bestimmt. Das Wesentlichste dieser Messung ist, daß er zur Eichung seiner Bezugselektrode gegen eine Normal-Calomel-Elektrode einen elektrolytischen Stromschlüssel aus festem Silberchlorid benutzt, welches wie Tubandt[13] festgestellt hat, den elektrischen Strom durch reine Ionenleitung überträgt. In sauren Phosphatschmelzen ist es nicht möglich, festes Silberchlorid als Stromschlüssel zu benützen, da die freie Phosphorsäure sich mit Silberchlorid umsetzt.

Die Elektrodenpotentiale in sauren Phosphatschmelzen wurden bei 6-700° in folgender Weise bestimmt. Als Vergleichselektrode wurde Silber in geschmolzenem Silbermetaphosphat benutzt. Die Silbermetaphosphatschmelze befand sich in einer selbst hergestellten, hochgesinterten Tonerde-Zelle Z, (s.Firg.4), in welche ein Silberstab S tauchte. Im Schmelzelektrolyten wurde die Vergleichselektrode E zwischen Kohlenanode A und Nickelkathode K derart angeordnet, daß sie nicht von direkten Stromlinien getroffen werden konnte. - Bei einer bestimmten Stromdichte wurde durch Kompensation (siehe Schaltungsskizze in Fig. 5) die Potentialdifferenz einmal zwischen Kathode und Vergleichselektrode und

---

12) Monatshefte 47, 471.
13) Z. f. anorg. u. allg. Chem. 110, 196.

ein anderes Mal zwischen Anode und Vergleichselektrode gemessen. Nach diesen Messungen wurde die Stromdichte erhöht, etwa 10 Minuten lang gewartet und dann wieder gemessen usf. Auf diese Weise sind die in Fig. 6 wiedergegebenen Strom ichte-Potential-Kurven erhalten worden. Auf der Ordinate sind die Stromdichten und auf der Abscisse die Potentiale aufgetragen worden.

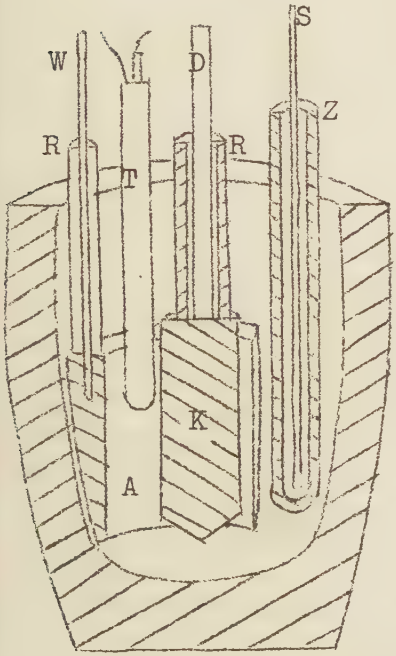
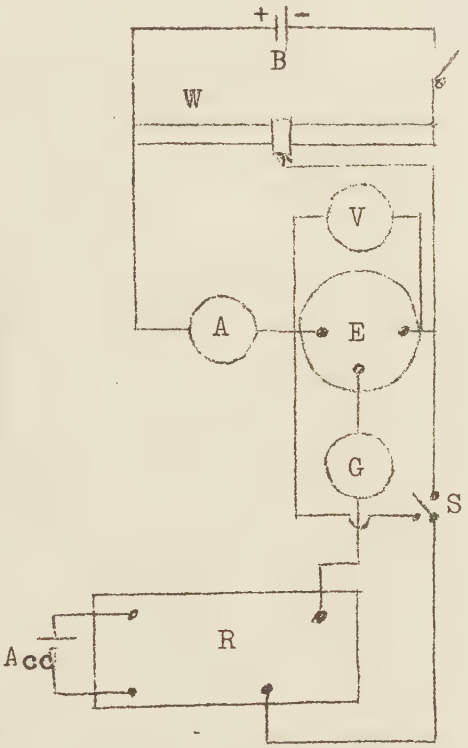


Fig. 4: Elektrolysiergefäß.



Firg. 5: Schaltungsskizze

G = Galvanometer $3{,}5 \cdot 10^{-6}$ A.

R = Ostwald'scher Dekatenrheostat.

Acc = Bleisammler.

Die Konstanz der Vergleichselektrode wurde dadurch bestätigt, daß bei konstanter Temperatur die Potentialdifferenz zwischen einem Wolframstab und dieser Vergleichselektrode in einer bestimmten Schmelze beliebig lange denselben Wert beibehielt. Durch Austausch der verwendeten Vergleichselektrode gegen eine neue, auf dieselbe Weise bereitete Elektrode in einer bestimmten Schmelze wurde derselbe Potentialverlauf bei steigender Stromdichte gefunden und damit die Reproduzierbarkeit dieser Messungen sichergestellt.

Die gemessenen Potentialdifferenzen zwischen Kathode bzw. Anode und der Vergleichselektrode kann man auffassen als die Elektrodenpotentiale bezogen auf die Vergleichselektrode, und folglich als „relative Potentiale" bezeichnen. - Der Verlauf der Kurve 1 in Fig 6 gibt den Stromdichte-Potential-Verlauf der Elektroden in reiner geschmolzener Metaphosphorsäure bei 650° wieder und ist außerordentlich ähnlich den idealen Stromdichte-Potential-Kurven wässriger Lösungen. Die Richtigkeit der Kurve I wurde durch Messung bei fallender Stromdichte bestätigt. Kurz nachdem die Zersetzungsspannung 0,7 Volt überschritten war, konnte die Bildung von gasförmigem Phosphorwasserstoff festgestellt werden.

In Kurve II Fig. 6 ist der Stromdichte-Potential-Verlauf in einer Schmelze von $10HPO_3 : 1WO_3$ bei 600° graphisch aufgetragen. Zunächst ersieht man daraus, daß die Zersetzungsspannung des Elektrolyten durch die Depolarisationswirkung des Wolframtrioxydes auf 0,6 Volt herabgesetzt worden ist. Die Kathodenpotentiale nehmen aber hier mit steigender Stromdichte stetig zu, was lediglich auf Konzentrationspolarisation zurückzuführen ist. Deutlich ist aus dieser Kurve zu ersehen, daß keine sprunghafte Änderung des Kathodenpotentiales

bei steigender Stromdichte auftritt, das spricht dafür, daß an der Kathode bei steigender Stromdichte keine nacheinander verlaufende Vorgänge auftreten. Die Tatsache, daß die in Übersicht I bei 600° an verschiedenen Stellen der Kurve II Figur 6 ausgeführten Versuche stets Phosphor- und Wolfram-haltige Kathodenprodukte lieferten, bestätigt die Schlußfolgerung, die man aus der Stromdichte-Potential-Kurve ziehen muß, daß aus einer Schmelze 10 HPO_3 : 1 WO_3 bei 600° niemals reines Wolfram erhalten werden kann, weil die Reduktion des Wolframtrioxydes und diejenige des Phosphations gleichzeitig stattfindet.

Die Abhängigkeit der Stromdichte-Potential-Kurven von der Temperatur geht aus einem Vergleich der Kurven II und III in Fig. 6 hervor.

Die Kurve III in Fig. 6 stellt den Verlauf der Elektrodenpotentiale in der Schmelze 10 HPO_3 : 1 WO_3 bei 500° mit steigender Stromdichte dar. Aus dem Vergleich der Kurven II und III läßt sich deutlich erkennen, daß mit fallender Temperatur die Zersetzungsspannung zunimmt, und auch das stetige Ansteigen der Kathodenpotentiale infolge Konzentrationspolarisation bei tieferen Temperaturen größer ist als bei höheren Temperaturen. Diese letzte Tatsache steht im vollen Einklang mit der Beobachtung, daß die Schmelzen mit fallender Temperatur sehr zähflüssig werden. Das Wesentlichste dieser Messungsreihe für die Wolframabscheidung ist, daß auch hier kurz nach Überschreitung der Zersetzungsspannung bereits Phosphorwasserstoff-Geruch festgestellt werden konnte. Diese Beobachtung ließ schon vermuten, daß auch bei tiefen Temperaturen aus diesen Schmelzen stets Phosphor neben Wolfram elektrolytisch abgeschieden wird. Diese Vermutung wurde durch Versuch 7 in Übersicht 2 schon bei kleinen Stromdichten bestätigt.

Aus Kurve IV in Fig. 6, welche den Potentialverlauf der Elektroden in einer Schmelze 10 HPO_3 : 3,3 WO_3 bei 600° mit steigender Stromdichte wiedergibt, ist die Depolarisationswirkung des Wolframtrioxydes an der Kathode sehr deutlich erkennbar. Die Kathodenpotentiale steigen bei höheren Stromdichten ganz außerordentlich stark an, was darin begründet ist, daß durch die verhältnismäßig hohe Wolframtrioxyd-Konzentration die Schmelze bei 600° sehr zähflüssig wird und infolgedessen die Konzentrationspolarisation hier auch bei 600° noch, wegen geringer Diffussionsgeschwindigkeit der Ionen im Elektrolyten, sehr stark in Erscheinung tritt. Die Abhängigkeit der Diffusionsgeschwindigkeit der Ionen von der Zähigkeit der Schmelze geht aus Leitfähigkeitsmessungen von Arndt[14] hervor.

Da der Verlauf der Stromdichte-Potential-Kurven keinerlei sprunghafte Änderung der Kathodenpotentiale bei steigender Stromdichte erkennen ließ, sollte durch Elektrolysen festgestellt werden, ob in Schmelzen verschiedener Konzentrationsverhältnisse zwischen HPO_3 und WO_3 und bei verschiedenen Temperaturen Wolfram ohne Phosphor elektrolytisch abgeschieden werden kann. Gelingt es nicht, kurz nach Überschreitung der Zersetzungsspannungen reines Wolfram abzuscheiden, so ist es unmöglich, durch Steigerung der Stromdichte das Ziel zu erreichen.

In Übersicht 2 sind deshalb Versuche zur elektrolytischen Wolframabscheidung zusammengestellt, welche bei verschiedenen Temperaturen und mit verschiedenen Wolframtrioxydkonzentrationen im Elektrolyten nur kurz nach Überschreitung der Zersetzungsspannung ausgeführt worden sind. Wie aus diesen Versuchsergebnissen hervorgeht, konnte in keinem Falle reines Wolfram erhalten werden. Es muß

---

14) Z. f. Elektrochem. 13, 809.

daher angenommen werden, daß in Schmelzen aus reiner Metaphosphorsäure plus Wolframtrioxyd kein reines Wolfram elektrolytisch abgeschieden werden kann.

(Übersicht 2 siehe Seite 18).

Übersicht 2.

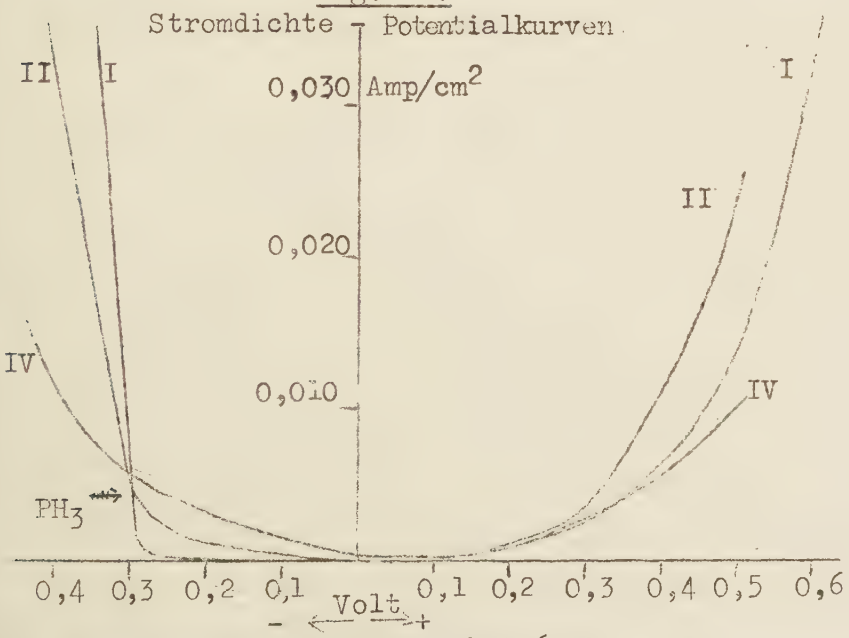
Versuchsbedingungen					Versuchsergebnisse			
Nr.	Stromdichten A/cm²	Stromstärke A	Klemmenspannung V	abgesch. Cu a.d Coul. Kathode.	Zusammensetzung der Schmelze.	Beschaffenheit des Kathodenproduktes	Qual. Analyse	Menge
		Temperatur 650°						
5.	0,03	0,18	0,45	2,1 g	10 HPO_3 : 1 WO_3	blasiger Überzug fällt leicht ab.	P neben W	0,1 g
		Temperatur 700°						
6.	0,03	0,18	0,35	1,7 g	" "		"	0,05g
		Temperautr 500°						
7.	0,007	0,07	2,5	1,6 g	" "	" "	"	-
		Temperatur 600°						
8.	0,0035	0,03	1,5	1,0 g	10 HPO_3 : 3,3 WO_3	" " (teilweise rötliche Farbe: Bronzen)	"	-

2. Die Elektrolyse in Schmelzen aus Metaphosphorsäure + Metaphosphat + Wolframtrioxyd.

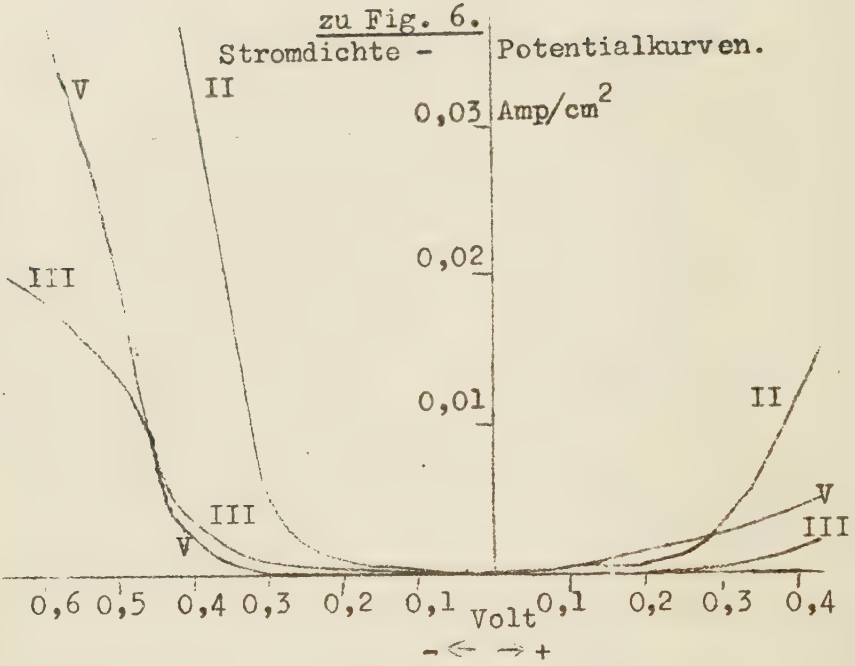
Nachdem in geschmolzener reiner Metaphosphorsäure + Wolframtrioxyd die Phosphatreduktion nicht unterbunden werden konnte, wurde versucht nach teilweisem Ersatz der freien Säure durch Metaphosphat, aus Phosphatschmelzen reines Wolfram elektrolytisch abzuscheiden. Auch hier wurde wieder im Anschluß an die oben erörterten Stromdichte-Potential-Kurven der Potentialverlauf der Elektroden in einer Schmelze aus $5HPO_3$: $5NaPO_3$: $1WO_3$ bei 600° mit steigender Stromdichte verfolgt.

Die Resultate dieser Messungen sind in Kurve V Fig. 6 graphisch aufgetragen worden. Die Kurve V zeigt im Verlauf der Kathodenpotentiale deutliche Ähnlichkeit mit Kurve II.

Fig.: 6.



I. Reine geschmolzene HPO_3 bei 600°.
II. Schmelze von 10 HPO_3 : 1 WO_3 bei 600°.
IV. " " 10 HPO_3 : 3,3 WO_3 bei 600°.



III. Schmelze von 10 HPO_3 : 1 WO_3 bei 500°.
V. " " 5 HPO_3 : 5 $NaPO_3$: 1WO_3 bei 600°.

Es sei besonders darauf hingewiesen, daß die Kathodenpotentiale auch in einer Schmelze aus 5 HPO_3 : 5 $NaPO_3$: 1 WO_3 bei steigender Stromdichte ohne jede sprunghafte Änderung verlaufen, obwohl man hier wie in allen vorangegangenen Fällen evtl. einen Knick in der kathodischen Stromspannungskurve hätte erwarten können. Aus diesem Grunde wurden wieder Elektrolysen mit dieser Schmelze bei möglichst kleinen Stromdichten durchgeführt, um in der gleichen Weise wie oben zu entscheiden, ob es überhaupt möglich ist, Wolfram ohne Phosphor aus diesem Elektrolyten kathodisch niederzuschlagen.

(Übersicht 3 siehe Seite 21.)

Übersicht 3.

Elektrolyse einer Schmelze von $5HPO_3$: $5NaPO_3$: $1WO_3$ $1WO_3$ bei 600°

	Versuchsbedingungen				Versuchsergebnisse.				
Nr.	Stromdichte A/cm^2	Stromstärke A	Klemmenspannung V	abgesch. Cu a. d. Coul. Kathode	Beschaffenheit des Kathodenproduktes	Qualit. Analyse	Rö-Film	Menge	Bemerkung.
8.	0,0025	0,025	0,7	1,5 g	sehr dünner Belag, blättert ab.	Ni u. P neben wenig W	keine Andeutung des reinen W-Diagramms	0,22 g	es hatte sich Ni von der Kathode in der Schmelze gelöst
9.	0,005	0,045	0,82	1,1 g	"	"	"	0,1 g	"
10.	0,01	0,1	0,9	1,3 g	"	"	"	0,1 g	-
11.	0,02	0,2	1,1	1,6 g	"	"	"	0,3 g	-

Wie man aus diesen Versuchen erkennt, wurde schon bei den niedrigsten Kathodenpotentialen hauptsächlich das Phosphation reduziert. Man kann deshalb nicht erwarten, daß aus dieser Schmelze das Ziel, reines Wolfram abzuscheiden, erreicht wird.

3. Elektrolysen in Schmelzen aus Metaphosphaten + Wolframtrioxyd.

Bei den bisher ausgeführten Elektrolysen konnte in allen Fällen eine Entwicklung von Wasserstoff an der Kathode beobachtet werden. Bei höheren Stromdichten und wolframarmen Schmelzen war der entweichende Wasserstoff mit Phosphorwasserstoff vermengt. Die Wasserstoffentwicklung ist zweifellos eine Folge der Entladung von Wasserstoffionen, welche aus der in der Schmelze enthaltenen freien Metaphosphorsäure stammen. Die an der Kathode gebildeten Wasserstoffatome in statu nasc. haben nun sowohl auf das gelöste Wolframtrioxyd als auch auf das vorhandene Phosphation reduzierend eingewirkt. Einerseits läßt ein Vergleich der Kurven I und II bzw. I und IV zwischen den Kathodenpotentialen + 0,1 Volt und + 0,3 Volt einwandfrei eine Depolarisation erkennen, welche das gelöste Wolframtrioxyd auf das Abscheidungspotential der Wasserstoffionen aus reiner Metaphosphorsäure ausübt. Diese Erscheinung stützt die Vermutung, daß das Wolframtrioxyd durch entladene Wasserstoffionen reduziert wird. Andererseits zeigt das Auftreten von Phosphorwasserstoff bei der Elektrolyse reiner geschmolzener Metaphosphorsäure, daß die entladenen Wasserstoffionen auch das Phosphation reduzieren. Der so gebildete Phosphorwasserstoff kann sich dann bei Gegenwart

von gelöstem Wolframtrioxyd mit diesem umsetzen und auf diese Weise zur Bildung von Wolframphosphiden führen. Eine Reaktion zwischen Wolframhexachlorid und Phosphorwasserstoff bei beginnender Rotglut unter Bildung von Wolframphosphid ist schon von Defacquz[15] beschrieben und durch eigene Versuche bestätigt worden. Auf Grund dieser Erörterungen wäre zu erwarten, daß an der Kathode reines Wolfram neben Wolframphosphiden entsteht. Die Röntgendiagramme zeigten jedoch, daß kein metallisches Wolfram in den Kathodenprodukten enthalten war. Dieser Befund führt zu der Annahme, daß die oben erwähnte Depolarisationswirkung nicht zu metallischem Wolfram führte, sondern nur zu einer niedrigeren Wertigkeitsstufe.

Es ergab sich hieraus die Notwendigkeit, durch weitgehenden Ausschluß der freien Metaphosphorsäure aus dem Schmelzelektrolyten, die Entladung von Wasserstoffionen unmöglich zu machen, um aus dem gelösten Wolframtrioxyd das metallische Wolfram direkt elektrolytisch abzuscheiden. Demzufolge wurden Schmelzen aus reinem Metaphosphat + Wolframtrioxyd in den Versuchen der Übersicht 4 der Elektrolyse unterworfen.

Obwohl keine freie Metaphosphorsäure diesen Schmelzelektrolyten zugefügt wurde, war bei der Elektrolyse trotzdem eine Wasserstoffentwicklung an der Kathode zu beobachten.

(Übersicht 4 siehe Anlage).

---

15) Compt.rend. 130, 915.

Es mußte angenommen werden, daß doch Wasserstoffionen, freie Metaphosphorsäure, in der Schmelze vorhanden waren. Diese freie Säure kann nur aus Metaphosphat durch Umsetzung mit Wasser entstanden sein, welches die Schmelze verhältnismäßig leicht aus der Luft aufnimmt und im Schmelzfluß selbst bei höherer Temperatur, wie Versuch 14 lehrt, nicht vollständig wieder abgibt. Das Metaphosphat kann dadurch nach der Reaktion

$$1)\quad 4NaPO_3 + HOH \rightleftharpoons Na_4P_2O_7 + 2HPO_3$$

bis zum Gleichgewicht freie Säure bilden, die dann der Elektrolyse unterliegt. Das in der Schmelze vorhandene Wolframtrioxyd kann sich mit dem gebildeten Natriumpyrophosphat unter Bildung von Wolframaten umsetzen, wie es beispielsweise in Gleichung 2) für normales Wolframat ausgeführt ist:

$$2)\quad Na_4P_2O_7 + WO_3 \rightleftharpoons 2NaPO_3 + Na_2WO_4$$

Daraus geht deutlich hervor, daß die Wolframatbildung das Gleichgewicht 1) nach der Seite der freien Metaphosphorsäure begünstigt. Man ist daher berechtigt, die Metaphosphatschmelzen + Wolframtrioxyd noch als saure Schmelzelektrolyte aufzufassen, welche sich bei der Elektrolyse ganz ähnlich wie Schmelzen aus Metaphosphorsäure + Metaphosphat + Wolframtrioxyd verhalten. Rein äusserlich wird die Vermutung gestützt durch die Beobachtung, daß in allen bisher elektrolysierten Schmelzen bei beliebig langer Versuchsdauer lediglich nur eine Blaufärbung erzielt wurde, welche auf fünfwertiges Wolfram hindeutet.

Zusammenfassend muß festgestellt werden, daß es aus sauren Phosphatschmelzen nicht gelingt, reines Wolfram elektrolytisch abzuscheiden, sondern daß immer das Phosphation bis zu Phosphorwasserstoff reduziert wird. Da die Röntgendiagramme keinerlei Andeutungen des reinen Wolframs erken-

Versuchsbedingungen

Nr.	Stromdichte A/cm^2	Stromstärke A	Klemmenspannung V	abgesch. Cu a.d. Coul.Kathode.	Schmelzelyt.
12	0,005	0,045	0,8	2,1 g	10$NaPO_3$: (käu
13	0,005	0,045	0,8	2,7 g	"
14.	0,01	0,1	1,0	2,2 g	10$NaPO_3$: (käufl.NaP vor 3 Std. erhitz
15	0,008	0,08	0,95	1,9 g	10$NaPO_3$: ($NaPO_3$ sel dargestell Schmelzen NaH_2PO_4)
16	0,004	0,04	1,9	1,2 g	10 $LiPO_3$: ($LiPO_3$ sel dargestell
17	0,01	0,1	2,0	1,9 g	$Li_2CO_3+2H_3$ "

ersuchsergebnisse.

heit	qual. Anal. es Kathodenproduktes	Rö-Diagramm	Menge	Bemerkung
Belag	P neben W	1022 kein W erkennbar	0,2 g	
"	" " "	1025 "	0,27g	
"	" " "	1083 "	0,25g	
"	" " "	1080 "	0,30g	
"	" " "	1042 " (reines W_2P)	0,3 g	quant.Anal. 7,6 % P.
"	" " "	1039 kein W erkennbar.	0,3 g	

nen lassen, kann man daraus schließen, daß das im Kathodenprodukt enthaltene Wolfram, welches als Wolframphosphid vorliegt, lediglich durch Umsetzung von Wolframverbindungen mit Phosphorwasserstoff entstanden ist.

B) Die Elektrolyse in alkalischen Schmelzen.

1. Die Elektrolyse in geschmolzenem Pyrophosphat + Wolframtrioxyd.

Die im vorangehenden Abschnitt dargelegten Erörterungen veranlaßten nun, zu Schmelzelektrolyten überzugehen, welche alkalireicher sind als solche aus Metaphosphat plus Wolframtrioxyd. Eine Erhöhung der Basizität der Schmelzen bedingt eine Verminderung der Wasserstoffionenkonzentration. Diese starke Zurückdrängung der Wasserstoffionenkonzentration wird sich nun in den nachfolgenden Versuchen nach 2 Richtungen hin verschieden auswirken können. Einerseits wird die Entladung des Wasserstoffs erschwert und dessen reduzierende Wirkung dadurch erhöht, sodaß die elektrolytische Reduktion des Phosphations auf diese Weise nicht unterbunden werden kann. Andererseits wird die Tendenz zur Bildung des Phosphorwolfram-Komplexes durch Steigerung des Alkaligehaltes abgeschwächt und dadurch das Wolfram der elektrolytischen Abscheidung leichter zugänglich erhalten. Es soll nun festgestellt werden, ob nach dieser starken Zurückdrängung der Wasserstoffionenkonzentration die Reduktion des Phosphations oder die elektrolytische Wolframabscheidung bei der Elektrolyse solcher Schmelzen überwiegt und inwieweit die Gewinnung von reinem Wolfram auf diesem Wege gelingt. Aus den in Übersicht 5 und 6 zusammengestellten Versuchen geht schon deutlich hervor,

daß in diesen Schmelzen das Wolframtrioxyd viel leichter reduziert wird als das Phosphation, sodaß tatsächlich aus Phosphatschmelzen reines Wolfram selbst bis zu verhältnismäßig hohen Stromdichten kathodisch abgeschieden werden kann.

Als Elektrolyt wurde zuerst die Schmelze von der Zusammensetzung $Na_4P_2O_7 : WO_3$ gewählt. Nach der am Ende des vorangehenden Abschnittes diskutierten Umsetzung zwischen Pyrophosphat und Wolframtrioxyd würde der Einfachheit wegen unter der Voraussetzung, daß sich normales Wolframat bildet, ein Schmelzelektrolyt erhalten werden, welcher außer Wolframat noch Metaphosphat enthält:

$$Na_4P_2O_7 + WO_3 \rightleftharpoons Na_2WO_4 + 2NaPO_3$$

Mit dieser Schmelze wurden die Versuchsreihen begonnen.

Die in Übersicht 5 angeführten Elektrolysen führten zum ersten Male zu Kathodenprodukten, welche keinen Phosphor enthalten. Wie aus den Röntgendiagrammen deutlich ersichtlich ist, enthalten die Niederschläge neben Wolframbroncen schon grössere Mengen von reinem Wolfram. Es muß zunächst noch dahingestellt bleiben, ob das so gewonnene metallische Wolfram durch Elektrolyse direkt oder durch thermische Zersetzung der Wolframbroncen entstanden ist. Auf diese Frage wird im folgenden noch näher eingegangen werden. An dieser Stelle soll im besonderen nur noch darauf hingewiesen werden, daß im Röntgendiagramm außer den Linien des bisher bekannten Wolframs und denjenigen der Wolframbroncen noch Linien auftraten, welche von der bei dieser Arbeit neu entdeckten und später noch rein erhaltenen und näher beschriebenen β-Modifikation des Wolframs herrühren.

Übersicht 5.

Schmelzelektrolyt: $1 Na_4P_2O_7 : 1 WO_3$.

Nr.	Versuchsbedingungen: Stromdichte A/cm²	Stromstärke A	Klemmenspannung V	abgesch. Cu a.d. Coul. Kathode.	Versuchsergebnisse: Beschaffenheit.	qualit. Analyse des Kathodenprodukt.	Rö-Diagramm.	Menge
		Temperatur 650°						
22.	0,01	0,08	0,9	0,8 g	direkt a.d. Kath. gelbrote Broncen, darüber Broncen + Wolfram.	W ohne P + Broncen.	1357 α-Wolfram + Broncen kein β-Wolfram.	0,8 g
23.	0,03	0,21	1,1	0,6 g				0,7 g
24.	0,06	0,42	1,5	0,8 g	(fällt leicht ab).	"	1359 viel α-Wolfram wenig β-Wolfram u. s.w.Broncen	1,0 g
		Temperatur 600°						
25.	0,04	0,32	1,9	0,4 g	nur Broncen, etwas dunkler.	Broncen	-	1,1 g

Es wurde zunächst versucht, die Bildung der Wolframbroncen zu unterdrücken. Hierzu schienen zwei Wege für gegeben. Auf der einen Seite muß durch Temperaturerhöhung die Entstehung der Broncen vermieden werden können, da dieselben bekannter Weise bei höherer Temperatur instabil sind. Auf der anderen Seite kann man erwarten, daß in Schmelzen von geringerem Wolframatgehalt an der Kathode die Bildungsgeschwindigkeit der Broncen aus Wolframdioxyd + Wolframat kleiner wird als die Abscheidungsgeschwindigkeit des metallischen Wolframs.

In Übersicht 6 sind Elektrolysen zusammengestellt, an welchen der Einfluß der Temperatur auf den Broncengehalt der Kathodenprodukte studiert wurde.

(Übersicht 6 siehe Seite 29).

Übersicht 6.

Schmelzelektrolyt: 1 $Na_4P_2O_7$: 1 WO_3.

	Versuchsbedingungen					Versuchsergebnisse.			
Nr.	Temp. °C	Stromdichte A/cm²	Stromstärke A	Klemmenspannung V	abgesch. Cu a.d. Coul. Kathode	Beschaffenheit des Kathodenproduktes.	qualit. Analyse	Rö-Diagramm.	Menge
26.	600	0,04	0,32	1,9	0,4 g	nur Broncen mit wenig Wolfram. Fällt leicht ab	Kein Phosphor nur Wolfram + Broncen	--	1,1 g
27.	690	0,03	0,18	0,7	0,4 g	keine Broncen, fällt leicht ab	Wolfram ohne Phosphor.	--	0,2 g
28.	700	0,03	0,18	0,6	0,3 g	keine Broncen, teils festhaftend. stell.weise abstreichb. Belag.	"	reines α-W.	0,2 g
29.	730	0,04	0,26	1,0	0,3 g		"	"	-
30.	770	0,03	0,21	0,6	0,3 g		"	"	0,2 g

Wie aus dieser Übersicht hervorgeht, hat sich die im vorherigen Abschnitt dargelegte Vermutung, daß durch Temperaturerhöhung auf 690° die Broncen schon vermieden werden können, im vollen Umfang bestätigt. Es ist hierbei zum ersten Male gelungen, reinstes Wolfram in der bisher bekannten Modifikation elektrolytisch aus Phosphatschmelzen zu gewinnen. Gleichzeitig soll noch darauf hingewiesen werden, daß im Röntgendiagramm dieser Kathodenprodukte keine Andeutung der bereits erwähnten β-Modifikation vorhanden sind, die Bildung des β-Wolframs ist also durch Temperatursteigerung ebenfalls unterdrückt worden.

Die andere Möglichkeit, daß die Broncenbildung in den Versuchen 22-25 nicht nur durch Temperaturerhöhung, sondern auch durch Verringerung des Wolframatgehaltes des Schmelzelektrolyten zu unterbinden ist, wurde durch die Versuche der Übersicht 7 bestätigt. Diesen Versuchen diente eine Schmelze, in welcher auf 10 Mole Pyrophosphat nur 3,3 Mole Wolframtrioxyd zugesetzt wurden. Damit ein solcher Elektrolyt bei 650° noch die nötige Dünnflüssigkeit aufweist, wurde nicht reines Natriumpyrophosphat, sondern das Eutektikum[16] 3,5 Mole $K_4P_2O_7$ + 6,5 Mole $Na_4P_2O_7$ mit 3,3 Molen WO_3 eingeschmolzen und der Elektrolyse unterworfen.

Bei der Betrachtung dieser Versuchsergebnisse muß außer auf die Bestätigung, daß durch Verringerung der Wolframatkonzentration in den Schmelzen die Broncenbildung beseitigt worden ist, noch auf folgendes wichtige Ergebnis besonders hingewiesen werden: das bei 600-650° elektrolytisch gewonnene reine Wolfram liegt bei nicht all zu niedrigen kathodischen Stromdichten ausschließlich nur in der neuen β-Modifikation vor. Diese wichtige Feststellung möge zunächst hier genügen mit dem Hinweis, daß an späteren Stellen hierauf noch sehr eingehend zurückzukommen sein wird.

---

16) Landolt-Börnstein 5. Aufl. I. 606.

Schmelzelektrolyt: 3,5 $K_4P_2O_7$: 6,5 $Na_4P_2O_7$: 3,3WO_3.

Versuchsbedingungen				Versuchsergebnisse.				
Nr.	Stromdichte A/cm²	Stromstärke A	Klemmenspannung V	Abgesch. Cu a.d. Coul. Kathode	Beschaffenheit des Kathodenprodukte	Qual. Analyse	Rö-Diagramm	Menge
		Temperatur 650°						
31.	0,013	0,08	0,9	0,4 g	Keine Bronzen; nadliger Belag,	reines W	1394: viel β-Wolfram, wenig α-Wolfram	0,15 g
32.	0,03	0,21	2,0	0,3 g	fällt leicht ab. Nach dem	"	1362: reinstes β-Wolfram	0,2 g
33.	0,06	0,42	2,2	0,3 g	Herunterlösen der	"	1363: "	0,3 g
		Temperatur. 600°			Schmelze filzig.			
34.	0,03	0,21	2,6	0,3 g		"	1364: "	0,2 g

2. Theoretisches zur Wolframabscheidung.

Über die bisher erzielten Erfolge läßt sich kurz folgendes zusammenfassen. Während in den oben als „sauer" bezeichneten Schmelzen die Elektrolysen stets zu Phosphor- und Wolfram-haltigen Kathodenprodukten führten, gelang es, aus „alkalischen" Schmelzen bei 700° reines α-Wolfram und bei 600-650° reines β-Wolfram elektrolytisch zu gewinnen.

Rein äußerlich konnte in allen Fällen als sicheres Anzeichen dafür, ob Phosphor neben Wolfram oder reines Wolfram elektrolytisch abgeschieden wurde, beobachtet werden, daß die Schmelze nach der Elektrolyse bei gleichzeitiger Reduktion von Phosphat und Wolframtrioxyd stets blau und bei der Abscheidung von reinem Wolfram stets braun aussah. Die blaue Farbe deutete auf fünfwertiges Wolfram hin, während die braune Farbe auf vierwertiges Wolfram schließen läßt. Es steht also fest, daß in den oben als sauer bezeichneten Schmelzen niemals die vierte Wertigkeitsstufe des Wolframs erreicht wurde. Der Grund hierfür kann mit Sicherheit in der hochkomplexen Natur der Phosphor-Wolframsäuren, wie sie von wässrigen Lösungen her hinreichend bekannt sind, gesucht werden. Dieser hochkomplexe Zustand wird in sauren Schmelzen erhalten bleiben, und dadurch das Wolfram einer unmittelbaren, elektrolytischen Abscheidung schwer zugänglich sein. Die außerordentlich kleine Konzentration von nicht-komplex gebundenem, sechswertigem Wolfram bedingt, daß das Wolframpotential weitgehend nach der unedlen Seite verschoben ist und infolgedessen schon verhältnismäßig hohe Kathodenpotentiale erforderlich sind, um nur bis zur vierten Wertigkeitsstufe des Wolframs zu gelangen.

Someya[17] hat auch in wässrigen Lösungen festgestellt, daß sechswertiges Wolfram in Gegenwart von freier Phosphorsäure wesentlich schwerer reduzierbar ist als in Abwesenheit derselben. - Da nun aber in den sauren Schmelzen eine erhebliche Wasserstoffionenkonzentration vorliegt, so ist leicht verständlich, daß bei der Elektrolyse von Phosphorwolframsäuren hauptsächlich nur Wasserstoff entladen wird. Ferner ist in Betracht zu ziehen, daß bei den in Frage kommenden Konzentrationsverhältnissen von Phosphorsäure zu Wolframtrioxyd hinreichend nicht-komplex gebundenes Phosphation in der Schmelze vorhanden ist, welches der elektrolytischen Reduktion leicht unterliegt. Die Folge davon ist, daß das Phosphation leichter reduziert wird als das Wolframtrioxyd. Es bildet sich auf diese Weise Phosphorwasserstoff, welcher dann seinerseits, wie bereits erörtert, mit gelöstem Wolframtrioxyd zur Wolframphosphidbildung führt. Man kann daraus feststellen, daß dasjenige Kathodenpotential, welches in geschmolzener Phosphorwolframsäure + Phosphat zu fünfwertigem Wolfram führt, bereits ausreicht, das nichtkomplex gebundene Phosphation bis zu Phosphorwasserstoff zu reduzieren.

In den oben als basisch bezeichneten Schmelzen kann man analog den Verhältnissen in wässrigen Lösungen annehmen, daß das Wolfram nicht im Phosphatkomplex vorliegt. Da die Elektrolyse solcher Schmelzen zu reinem Wolfram ohne gleichzeitige Phosphorabscheidung führt, ist bewiesen, daß das Wolfram im Wolframatanion elektrolytisch leichter abscheidbar ist als aus dem Phosphorwolframsäurekomplex und ferner auch leichter als das Phosphation

---

17) Ztschr. anorg. u. allg. Ch. 145, 158.

elektrolytisch reduziert werden kann.

Wenn man nun die Frage aufwirft, in welcher Weise das Wolfram aus diesen basischen Schmelzen elektrolytisch abgeschieden wird, so müssen folgende zwei Möglichkeiten erörtert werden. Entweder findet eine direkte Entladung des Wolframions durch den elektrischen Strom statt, wobei bestimmt die vierwertige Stufe auftritt, oder das Wolframation wird indirekt durch entladenen Wasserstoff in statu nasc. reduziert. Eine sekundäre Entladung des Wolframs durch primär abgeschiedenes Natrium, wie es J.van Liempt bei der Elektrolyse von geschmolzenem Natriumwolframat annimmt, kommt hier nicht in Frage, da dann aus Phosphatschmelzen niemals reines Wolfram elektrolytisch erhalten werden könnte. Bekannter Weise setzt sich metallisches Natrium in der Hitze sehr heftig mit Phosphat um, sodaß die Kathodenniederschläge in diesem Falle stets Wolfram neben Phosphor enthalten müßten.

Zur Entscheidung der Frage, ob die Wolframabscheidung in den alkalischen Schmelzen direkt oder indirekt stattfindet, sollte nun der Verlauf der Kathodenpotentiale bei steigender Stromdichte herangezogen werden, da man auf diese Weise über den inneren Vorgang der Elektrolyse Aufschluß gewinnen kann.

Der Verlauf der Elektrodenpotentiale bei steigender Stromdichte in den Schmelzen $Na_4P_2O_7$: WO_3 und 3,5 $K_4P_2O_7$: 6,5 $Na_4P_2O_7$: 3,3 WO_3 wurde in derselben Weise wie in den sauren Schmelzen ermittelt und in den Kurven I, und II Fig. 7 wiedergegeben. Auf der Ordinate sind die Stromdichten, auf der Abscisse die Potentiale aufgetragen.

(Fig. 7 siehe nächste Seite).

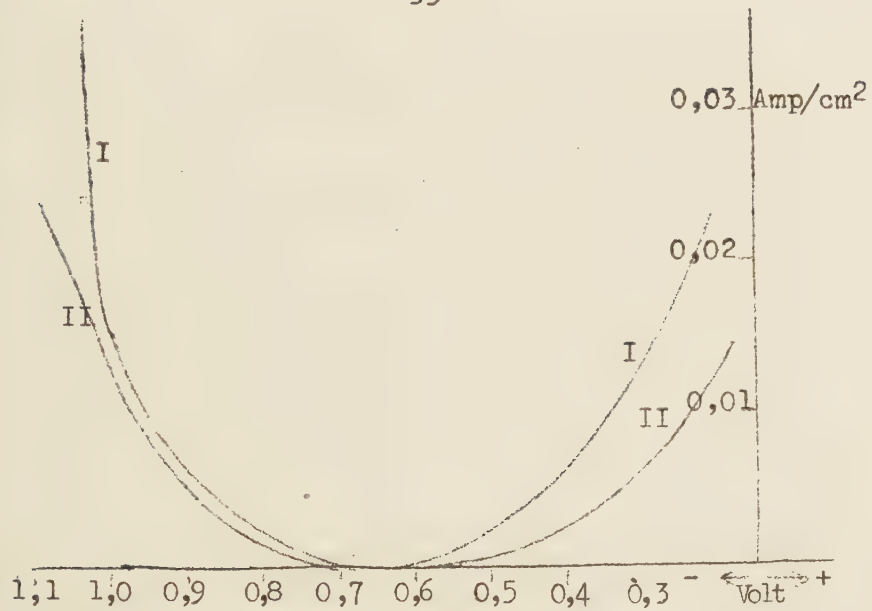


Fig. 7: Stromdichte-Potentialkurven.

I. Schmelze: $1 Na_4P_2O_7 : 1 WO_3$
II. Schmelze: $3,5 K_4P_2O_7 : 6,5 Na_4P_2O_7 : 3,3 WO_3$.

Zunächst fällt bei diesem Ergebnis auf, daß die Kathodenpotentiale gegenüber der Vergleichselektrode wesentlich unedler sind als in sauren Schmelzen. Diese Erscheinung erklärt sich einmal dadurch, daß bei diesen Versuchen ein anderes Berührungspotential Silbermetaphosphat Schmelze vorliegt als bei den Messungen in sauren Schmelzen. Als Hauptfaktor für die Verschiebung der Kathodenpotentiale ist aber die starke Verminderung der Wasserstoffionenkonzentration verantwortlich zu machen. Bei der Messung der Potentiale in der Schmelze $Na_4P_2O_7 : WO_3$ wurde keine Wasserstoffentwicklung beobachtet, aber in der Schmelze $3,5 K_4P_2O_7 : 6,5 Na_4P_2O_7 : 3,3 WO_3$ trat bei höheren Stromdichten lebhafte Wasserstoffentwicklung ein.

Diese sichtbare Gasentwicklung ist darin begründet, daß in der Schmelze 3,5 $K_4P_2O_7$: 6,5 $Na_4P_2O_7$: 3,3 WO_3 infolge von Konzentrationspolarisation höhere Kathodenpotentiale bei gleicher Stromdichtesteigerung erreicht wurden als in der Schmelze $Na_4P_2O_7$: WO_3. Da in diesen alkalischen Schmelzen immer noch Wasserstoffentwicklung auftrat, so kann die Möglichkeit einer elektrolytischen Reduktion des Wolframations durch Wasserstoff in statu nasc. nicht bestritten werden. Auch die im nachfolgenden Abschnitt aufgeführten Versuche zur Erzielung eines festhaftenden Niederschlages lassen bis zu Temperaturen von 800° selbst bei noch stärker alkalischen Schmelzen als $Na_4P_2O_7$: WO_3 mit relativ hohen Wolframatkonzentrationen immer noch deutlich Wasserstoffentwicklung erkennen, sodaß hiernach, und besonders noch nach den dort näher beschriebenen Abscheidungsformen eine elektrolytische Reduktion des Wolframations durch Wasserstoff in statu nasc. wahrscheinlich vorliegt. Andererseits ist aber auch kein Beobachtungsmaterial vorhanden, welches die Möglichkeit der direkten Abscheidung des Wolframs ausschließt. Die Stromausbeute[18] konnte zur Diskussion dieser Frage nicht herangezogen werden, da sie nicht genau zu ermitteln war. Der Grund hierfür war einerseits die Beschaffenheit der kathodischen Niederschläge, denn das Wolfram fiel zum Teil von der Elektrode während des Versuches ab. Andererseits ist das elektrochemische Aequivalent des Wolframs unbekannt, weil nicht genau festzustellen war, aus welcher Wertigkeitsstufe das Wolfram elektrolytisch abgeschieden wird, denn die Anodenkohle reduziert bei 650° das sechswertige Wolfram auch schon zur vierten Wertigkeitsstufe in den alkalischen Schmelzen.

---

18) Unter der Annahme einer Wolframabscheidung aus der vierwertigen Stufe beträgt die Stromausbeute rund 50%.

3. Wolframelektrolysen aus chloridhaltigen Phosphatschmelzen.

Das Problem, reines Wolfram aus Phosphatschmelzen elektrolytisch abzuscheiden, war gelöst. Allerdings genügten die bisher erhaltenen Abscheidungsformen noch nicht den Ansprüchen, welche für eine praktische Verwendung erforderlich sind, da das erhaltene Wolfram nach dem Herunterlösen der Schmelze von der Kathode abfiel. Es war daher nötig, genauere Versuchsbedingungen zu ermitteln, um solche Abscheidungsformen zu erzielen, daß Metalle in dieser Schmelze elektrolytisch mit glatten, dichten und festhaftenden Wolframüberzügen bedeckt werden können.

Zuerst wurde versucht, durch Rühren des Elektrolyten einer Verarmung der Wolframionen an der Kathode entgegenzuwirken. Im wesentlichen sind die Versuche der Übersichten 6 und 7 wiederholt worden mit dem Unterschied, daß jetzt die Kathode mit verschiedenen Tourenzahlen gedreht wurde. Ein Erfolg war jedoch durch die Bewegung des Elektrolyten nicht erzielt worden, denn praktisch hatte sich durch das Rühren weder in der Beschaffenheit der Niederschläge noch in der Zusammensetzung derselben etwas geändert. Aus diesem Grunde soll darauf verzichtet werden, diese Versuchsreihen hier aufzuführen. Auch Versuche, das Wolfram auf Kathoden aus Kupfer, Eisen oder Nickelstahl elektrolytisch festhaftend niederzuschlagen, führten zu keinen Erfolgen. Durch diese Metalle wurde der Schmelzelektrolyt stets stark Kupfer- bzw. Eisen-haltig, weil bei den in Frage kommenden Stromdichten und Temperaturen solche Kathoden von der Schmelze beträchtlich angegriffen wurden. Am besten eignete sich Nickel als

Kathode, welches vor jedem Versuch mit Salpetersäure solange angeätzt wurde, bis die Kristallstruktur makroskopisch sichtbar wurde.

Von großem Einfluß auf die Resultate der Wolframierung ist die Zusammensetzung der Schmelze. Eine Änderung des Alkaligehaltes brachte keinen wesentlichen Fortschritt. In sauren Schmelzen durfte aber keinesfalls wegen gleichzeitiger Phosphorabscheidung elektrolysiert werden. Es blieb also nichts übrig, als die Zusammensetzung der Schmelze durch Zusatz von Fremdstoffen zu verändern. Wichtig für die Auswahl des Fremstoffes war aber einerseits, daß durch denselben die Wasserstoffionenkonzentration nicht erhöht wird, wohingegen eine Erniedrigung derselben keinen Einfluß auf die Zusammensetzung des Kathodenproduktes ausübt. Andererseits mußte angestrebt werden, die Schmelzen durch Fremdstoffe möglichst dünnflüssiger zu machen. Aus mehreren Versuchsreihen hatte sich ergeben, daß die Schmelze von der Zusammensetzung 7 $Na_4P_2O_7$: $3NaPO_3$: $4WO_3$: 6 bis 13 NaCl obige Bedingungen am besten erfüllt. Dieser Zusammensetzung liegt das Eutektikum[19] $7Na_4P_2O_7$: $3NaPO_3$ zu Grunde, welchem steigende Mengen Wolframtrioxyd zugesetzt wurden. Bei dem Verhältnis $7Na_4P_2O_7$: $3NaPO_3$: $4WO_3$ war die dünnflüssigste Schmelze erreicht worden. Durch Zusatz von weiteren 6NaCl als Fremdstoff wurde die Dünnflüssigkeit der Schmelze noch mehr verbessert. Es soll aber noch darauf hingewiesen werden, daß der NaCl-Zusatz eine Chlorwasserstoffentwicklung zur Folge hatte. Diese Gasentwicklung rührte davon her, daß ein Teil des zugesetzten Natriumchlorides mit noch vorhandener Phosphorsäure unter Bildung von Phosphat + HCl reagiert. Nach den obigen Erörterungen kann man

---

19) Landolt-Börnstein, 5. Aufl. I, 606.

in dieser Schmelze das Gleichgewicht

$$7Na_4P_2O_7 + 3NaPO_3 + 4WO_3 \rightleftharpoons 4Na_2WO_4 + 3Na_4P_2O_7 + 11NaPO_3$$

annehmen. Es kommt also dieser Schmelze eine Basizität [Verhältnis Na_2O : (P_2O_5 + WO_3)] zu, welche zwischen denjenigen der Schmelzen $Na_4P_2O_7$:WO_3 und 3,5 $K_4P_2O_7$: 6,5 $Na_4P_2O_7$: 3,3 WO_3 liegt.

In den nachfolgenden Übersichten sind Elektrolysen mit dieser Schmelze von wechselndem Natriumchloridgehalt ausgeführt und daran gleichzeitig der Einfluß der Stromdichte und der Temperatur auf die Wolframierung studiert worden.

(Übersicht 8 - 13 siehe Anlage.)

Aus diesen Versuchsreihen ist deutlich zu erkennen, daß mit steigender Temperatur die Beschaffenheit des Wolframniederschlages im Sinne obiger Ansprüche sehr günstig beeinflußt wird. Die Stromdichte ist an gewisse Grenzen gebunden; sie darf einerseits nicht zu stark erniedrigt werden, da die Gefahr besteht, daß dann Nickel gelöst wird und andererseits soll sie auch einen gewissen Höchstwert nicht überschreiten: In allen Fällen konnte eine Wasserstoffentwicklung beobachtet werden. Da der Wasserstoff in Blasen auf der Kathode teilweise haften blieb, konnte die Wolframabscheidung, soweit dieselbe zu festhaftenden Niederschläge führte, nicht gleichmässig stattfinden. Wenn bei mittleren Stromdichten ($\sim$ 0,03 A/cm^2) elektrolysiert wurde, bildeten sich sehr oft um jede Wasserstoffblase herum kraterförmige Vertiefungen in dem sonst festhaftenden Wolfram, es hatte sich ein festhaftender, aber ungleichmäßiger Wolframüberzug gebildet. Bei zu hohen Stromdichten trat erhebliche Wasserstoffentwicklung auf, welche dann zu lockeren, blasigen Wolframüberzügen führte, die nach dem Ablösen der Schmelze sehr leicht von der Kathode abfielen.

Um nun zu dichten, festhaftenden Wolframüberzügen zu gelangen, mußte versucht werden, entweder die störende Wasserstoffentwicklung ganz zu unterbinden oder das Festhaften der Gasbläschen auf der Kathode zu vermeiden. Aus diesem Grunde wurde eine Schmelze der Elektrolyse unterworfen, welche noch stärker alkalisch war als die Schmelze $Na_4P_2O_7$:WO_3, um dadurch die Wasserstoffionenkonzentration zu vermindern und die Wasserstoffentwicklung zu unterdrücken. Ferner wurde eine möglichst hohe Wolframatkonzentration gewählt, weil das Wolframat stark depolarisierend auf die Wasserstoffentladung einwirkt und dadurch die Blasenbildung verhindert. Gleichzeitig wurde durch lebhaftes Rühren des Elek-

Übersi

Temperatur 650°. Schmelze

Versuchsbedingungen					
Nr.	Stromdichte A/cm²	Stromstärke A	Klemmenspannung V	abgesch. Cu a.d.Coul. Kathode.	Beschaffenhei
54.	0,1	0,3	1,1	2,0 g	Belag locker a der Kathode.
55.	0,07	0,21	0,7	1,1 g	Belag etwas fe
56.	0,04	0,32	0,9	1,0 g	haftend, fällt
57.	0,01	0,08	0,6	0,8 g	noch ab.

Übersi

Schmelzelektrolyt: $7Na_4P_2$

Temperatur 550°.

Versuchsbedingungen					
Nr.	Stromdichte A/cm²	Stromstärke A	Klemmenspannung V	abgesch. Cu a.d.Coul. Kathode.	Beschaffe
58.	0,10	0,30	1,35	1,2 g	sehr locker
59.	0,04	0,12	1,27	0,7 g	der Kath
60.	0,01	0,08	1,10	0,6 g	fällt sofor

$NaPO_3$: $4WO_3$: 6 NaCl.

Rö-Diagramme odenproduktes.	Menge
1199: β-W neben α-W	0,9 g
1202: wenig β-W neben	0,5 g
" α-W "	0,5 g
" "	0,4 g

sse.

se enprodukte.	Rö-Diagramm	Menge
	1206: viel β-W neben sehr wenig	0,5 g
	" α-W. "	0,4 g
		0,3 g

Versuchsbedingungen

Nr.	Stromdichte A/cm^2	Stromstärke A	Klemmenspannung V	abgesch. Cu a.d. Coul Kathode	Besch
			Übersicht 10.		
	Schmelzelektrolyt: $7Na_4P_2O_7$: $3NaPO_3$:$4WO_3$:9,5 N Temperatur 650°.				
61.	0,1	0,3	1,1	1,0 g	dendri
62	0,07	0,21	0,9	0,7 g	sehr l "
63.	0,04	0,12	0,75	0,8 g	"
64.	0,01	0,08	0,75	0,5 g	"
			Übersicht 11.		
	Schmelzelektrolyt: $7Na_4P_2O_7$:$3NaPO_3$:$4WO_3$:9,5 N Temperatur 700°.				
65.	0,1	0,3	0,8	0,8 g	sehr f aber u siger
66.	0,07	0,21	0,75	0,7 g	"
67.	0,04	0,32	0,85	0,5 g	teils fest h ungleic
68.	0,01	0,08	0,55	1,0 g	"

uchsergebnisse.

.-Analyse des Kathodenproduktes	Rö-Diagramm			Menge
s Wolfram	1214:	β-W neben	Spur α-W	0,3 g
"	1215:	"	"	0,2 g
"	1218:	"	"	0,2 g
"	1222:	"	"	0,2 g
s Wolfram	1225:	reines α-Wolfram		0,4 g
"	1227:	"	"	0,35 g
"	1229:	"	"	0,2 g
"	1231:	"	"	0,4 g

Versuchsbedingungen

Nr.	Stromdichte A/cm^2	Stromstärke A	Klemmenspannung V	abgesch. Cu a.d.Coul. Kathode.	
		Übersicht 12.			
Schmelzelektrolyt: $7Na_4P_2O_7 : 3NaPO_3 : 4WO_3$: 13 Temperatur 650°.					
69.	0,01	0,08	0,80	0,7 g	lock
70.	0,02	0,16	0,72	1,4 g	"
71.	0,03	0,24	1,03	2,1 g	"
72.	0,04	0,32	1,05	2,2 g	"
73.	0,06	0,48	1,50	1,1 g	dend auf
74.	0,10	0,30	1,20	0,8 g	"
75.	0,50	1,50	2,50	1,1 g	"

lit. Analyse des Kathodenproduktes.	Rö-Diagramm	Menge
ines Wolfram	1157: fest reines α-W neben Spur β-W	0,4 g
" "	1159: " "	0,7 g
" "	α-Wolfram neben Spur β-Wolfram.	0,9 g
" "		0,9 g
" "	1179: viel α-W und viel β-W	0,7 g
" "	1187: sehr viel β-W wenig α-W.	0,4 g
" "	1189: fast reines β-W, neben Spur α-W.	0,4 g

Über

Schmelzelektrolyt: $7Na_4P$

Temperatur 700°.

Versuchsbedingungen

Nr.	Stromsichte A/cm^2	Stromstärke A	Klemmenspannung V	abgesch.Cu a.d.Coul. Kathode	Beschaf
76	0,01	0,08	0,5	0,5 g	fällt durch fen von de ab.
77.	0,02	0,16	0,6	1,2 g	"
78.	0,02	0,18	0,07	0,8 g	Belag teil bar, teils haftend u. sig.
79.	0,05	0,40	1,0	1,0 g	"
80.	0,07	0,21	1,7	1,0 g	locker a.d
81.	0,10	0,30	0,8	1,0 g	"

13 NaCl.

rsuchsergebnisse.

Analyse Kathodenproduktes	Rö-Diagramm	Menge	Bemerkung
s W	1158: reines α-W	0,2	
	1164: " "	0,5	
	1168: " "	0,5	Rö-Aufnahme direkt auf der Kathode.
	1177: " "	0,6	
	1180: " "	0,4	
	1188: " "	0,4	

trolyten angestrebt, das Festhaften der Wasserstoffblasen auf der Elektrode zu vermeiden. Durch Temperaturerhöhung wird die Schmelze wesentlich leichtflüssiger, daher wurde erwartet, daß dadurch die etwa gebildeten Wasserstoffbläschen leichter entweichen können und die Abscheidung des Wolframs auf der Kathode nicht mehr stören wird. In Übersicht 14 sind die Versuche zusammengestellt, welche diesen Erwägungen Rechnung tragen. Als Elektrolyt wurde die Schmelze von der Zusammensetzung 10 $Na_4P_2O_7$: 39 NaCl : 10 Na_2WO_4 gewählt, welcher das Eutektikum 10 $Na_4P_2O_7$: 39 NaCl[20] zu Grunde liegt, dadurch erhält der Schmelzelektrolyt erst die nötige Dünnflüssigkeit bei den in Frage kommenden Temperaturen.

(Übersicht 14 siehe nächste Seite.)

---

20) Landolt-Börnstein, 5. Aufl. Bd. I, 603.

Die Versuche lehren, daß die Wasserstoffentwicklung auch in dieser Schmelze noch nicht unterbunden werden konnte. Durch das lebhafte Rühren war auch hier wieder, wie schon früher erwähnt, in keiner Weise ein Erfolg erzielt worden. Man kann annehmen, daß infolge des Rührens durch anodische Oxydation die kathodischen Reduktionsprodukte wieder oxydiert worden sind und deshalb überhaupt kein Wolfram auf der Kathode erhalten werden konnte. Bei den Versuchen ohne bewegten Elektrolyten war metallisches Wolfram abgeschieden, aber infolge der gleichzeitigen Wasserstoffentwicklung an der Kathode nicht gleichmäßig festhaftend niedergeschlagen worden. Bei höheren Temperaturen als 700° wurde starke Diffusion des Wolframs in die Nickelkathode während des Versuches beobachtet, sodaß nach solchen Versuchen auf der Oberfläche der Kathode Nikkel sowohl durch qualitative Analyse, als auch durch Röntgenanalyse festgestellt werden konnte. Nachdem dieselbe Kathode mit Salpetersäure angeätzt worden war, wurde das abgeschiedene Wolfram an der Oberfläche freigelegt und fiel dann leicht von der Unterlage ab. Bei etwa 700° wurden die besten Resultate der Abscheidungsform erzielt, jedoch war gegenüber den Versuchen 78 und 79 kein Fortschritt zu merken. Die besten Abscheidungsformen des Wolframs sind somit aus der Schmelze von der Zusammensetzung $7Na_4P_2O_7$: $3NaPO_3$: $4WO_3$: 13NaCl bei 700° und einer kathodischen Stromdichte von 0,03 bis 0,05 A/cm^2 auf Nickelunterlagen erhalten worden.

Zusammenfassend ergibt sich, daß das Problem, Auflösungen von Metalloxyden in geschmolzenen Alkaliphosphaten der elektrolytischen Metallgewinnung nutzbar zu machen, hinsichtlich des Wolframs gelöst ist. Die Versuche haben gezeigt, daß es nicht nur möglich ist, reines Wolfram elektrolytisch abzu-

Versuchsbedingungen

Nr.	Temp. °C	Stromdichte A/cm^2	Stromstärke A	Klemmenspannung V	abgesch. Cu. a.d. Coul. Kathode.	Tou pro
86.	770	0,025	0,21	0,6	0,4 g	2
87.	770	0,06	0,46	0,9	0,8 g	6
88.	770	0,06	0,46	0,9	0,6 g	
89.	770	0,03	0,22	1,3	0,6 g	
90.	710	0,03	0,20	1,2	0,6 g	
91.	710	0,015	0,10	0,6	0,3 g	

n t 14.

Versuchsergebnisse.

schaffenheit	qualit.-Analyse des Kathodenproduktes	Rö-Diagramm
wenig W.a.d. Kath. haftend, sehr viel berfläche ist unbedeckt.	reines W	-
W a.d.Kath., berfl.völlig unbedeckt.	-	Ni-Diagramm
t i.d.Ni-Oberfl. iffundiert	Ni-W	"
d.Ni-Oberfl. eindundiert, nach d. en mit HNO_3 tritt die Oberfläche.	"	"
haftender W-Über- stellenweise klei- ertiefungen, an wel Ni-Oberfl. unbedeckt.	"	-
" "	"	-

scheiden, sondern dasselbe auch in festhaftender Form auf der Kathode niederzuschlagen. Inwieweit es gelingen kann, die Abscheidungsform des Wolframs noch dichter und gleichmäßiger zu gestalten, soll späteren Untersuchungen überlassen bleiben.

C. Die neue Modifikation des Wolframs.

In der Übersicht 7 wurde zum ersten Male die neue β-Modifikation des Wolframs erwähnt mit dem Hinweis, daß später noch eingehend hierauf zurückzukommen sei. An dieser Stelle soll nun die Indentifizierung dieser neuen Modifikation an den Kathodenprodukten der Versuche 32, 33, 34 und die Bedingungen, unter denen sich β-Wolfram bildet, genau erörtert werden.

Die kathodischen Niederschläge der Versuche 32, 33, 34 zeichneten sich schon rein äußerlich durch folgende Besonderheit aus: Wenn die Kathode nach Beendigung des Versuches aus der Schmelze vorsichtig herausgezogen wurde, konnte man kleine typische Dendrite beobachten, welche die Neigung zeigten, nach der Anode hinüberzuwachsen. Nachdem die noch anhaftende Schmelze durch ganz verdünnte Schwefelsäure heruntergelöst war, fiel das ganze Kathodenprodukt sehr fein verteilt von der Elektrode ab. Unter dem Mikroskop gab es sich als ein Filz von vielen kleinen Nädelchen zu erkennen. Durch qualitative Analyse konnte in diesem Filz nur Wolfram neben geringen Mengen von SiO_2, die beim Herunterlösen der Schmelze von den Elektroden-Zuführungs-Schutzröhrchen abgefallen waren, gefunden werden, während die Prüfung auf andere Elemente negativ verlief. Die Röntgenanalyse hatte nun aber ganz entgegen den eigentlichen Erwartungen ein Diagramm ergeben, welches von dem des bisher bekannten Wolframs vollkommen verschieden war. (vergl. Bild 1 und 2). Dieser Befund führte zu der Vermutung, daß doch ein Wolframphosphid vorliegt mit einem so geringen Phosphorgehalt, daß sich der Phosphor dem qualitativen Nachweis entzogen hatte. Daraufhin wurden in besonders sorg-

fältiger Weise quantitative Phosphorbestimmungen als Magnesium-Ammonium-Phosphat und als Ammonium-Phosphor-Molybdat in diesen Kathodenniederschlägen ausgeführt, bei welchen sich wiederholt ergab, daß kein Phosphor in diesen Produkten enthalten ist.

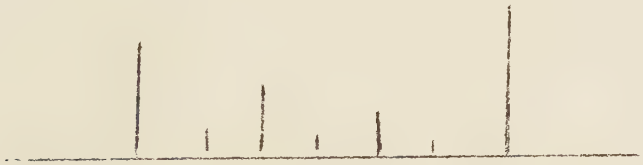


Bild 1: Rö-Diagr. des α-Wolframs

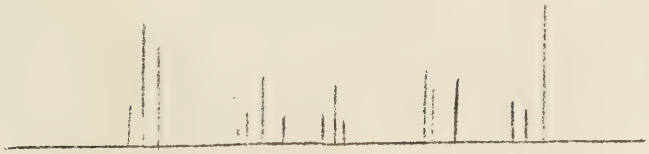


Bild 2: Rö-Diagr. des β-Wolframs.

Da nun in diesen kathodischen Abscheidungsprodukten einerseits außer Spuren von SiO_2 nur Wolfram analytisch festgestellt wurde und andererseits das Röntgendiagramm von dem des bisher bekannten Wolframs wesentlich verschieden war, folgte daraus, daß eine neue, bisher noch unbekannte Modifikation des Wolframs in diesen feinen Nädelchen vorliegt. Herrn Priv.-Doz. Dr. F. Ebert ist es gelungen, aus dem Röntgendiagramm eindeutig einen Elementarkörper für diese neue Modifikation aufzustellen, wie er in Fig. 11 neben dem Elementarkörper der bisher bekannten Modifikation, α-Wolfram, aufgezeichnet ist. Diese röntgenographischen Daten werden demnächst in einer Veröffentlichung ausführlich mitgeteilt.

Zur weiteren Bestätigung der neuen Wolframmodifiktaion wurden nun noch Untersuchungen in folgenden Richtungen ausgeführt.

1. Quantitative chemische Analyse.

Zur Bestimmung des Wolframgehaltes wurde in folgender Weise verfahren: Die eingewogenen Substanzmengen wurden im Platintiegel im Wasserstoffstrom bis zur Gewichtskonstanz geglüht, um die Einwagen scharf zu trocknen. Dabei wurde im Mittel 1,28% Gewichtsverlust festgestellt. Dann sind die Proben wiederholt bis zur Gewichtskonstanz mit Rückstandfreier Flußsäure auf dem Wasserbade abgeraucht und im Wasserstoffstrom abermals geglüht worden. Auf diese Weise wurden im Mittel 6,14% SiO_2 gefunden. Der nun verbleibende Rückstand wurde durch Eindampfen mit Rückstand-freier Flußsäure + Salpetersäure in Wolframsäure überführt und als solche an der Luft geglüht und gewogen. Die Reinheit der erhaltenen Wolframsäure wurde qualitativ nachgeprüft und bestätigt. Hieraus berechnet sich im Mittel 92,29% Wolfram. Der Wolframgehalt wur-

de in getrennter Einwage nach Knorre[21] als Benzidin-Wolframat nochmals ermittelt.

Gesamtanalyse:	1,28% Glühverlust
	6,14% Kieselsäure
	92,29% Wolfram
	99,71%

Es könnte der Einwand erhoben werden, daß der Gewichtsverlust beim Glühen im Wasserstoffstrom auf eine Reduktion eines Wolframoxydes zurückzuführen sei, sodaß man dazu neigen könnte, das β-Wolfram als niederes Oxyd anzusprechen. Indessen ergibt eine Überschlagsrechnung unter Annahme des ungünstigsten Falles, eines W_2O, einen Gewichtsverlust von 4,2%. Da nun der ermittelte Gewichtsverlust wesentlich kleiner ist, so ist auch die Annahme eines niederen Oxydes damit hinfällig. Er ist vielmehr bedingt durch anhaftende Feuchtigkeit und Sauerstoff auf der Oberfläche des außerordentlich fein verteilten β-Wolframs.[22]

2. Thermische Behandlung zur Feststellung der Umwandlung.

Wenn die bei den Versuchen 32, 33, 34 erhaltenen Kathodenprodukte wirklich eine neue β-Modifikation des Wolframs sind, so mußte es möglich sein, dieselbe ohne Gewichtsänderung in α-Wolfram umzuwandeln. Zu diesem Zwecke wurden Umwandlungsversuche durch Erhitzen im Hochvakuum (10^{-4}mm Hg) auf verschiedene Temperaturen ausgeführt. In Fig. 8 ist die dazu ver-

---

21) Ber. 38, 783.
22) Über diese Fähigkeit des fein verteilten Wolframs, Sauerstoff auf der Oberfläche festzuhalten, berichtete vor kurzem Langmuir, Z.f. angew. Ch. 43, 296.

wendete Apparatur schematisch wiedergegeben Ein Quarzglasrohr R, welches mit der Hochvakuumleitung direkt verbunden ist, ragt an einem Ende bis in die Mitte des elektrisch geheizten Ofens O. In das Rohr R wird ein kleineres Quarzglasröhrchen Q gebracht, welches die Einwage des Wolframs enthält. Direkt neben dem Röhrchen Q liegt im Ofen das Thermoelement T zur Temperaturmessung.

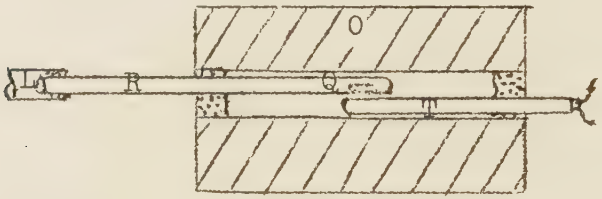


Fig. 8.

Nachdem die Apparatur abgedichtet war, wurde auf Hochvakuum evakuiert und dann erst der Ofen auf die gewünschte Temperatur gebracht. Während des Ausglühens ist dauernd evakuiert worden. Erst nachdem der Versuch beendet war und der Ofen sich vollständig abgekühlt hatte, wurde Luft zugelassen. Zunächst wurde die Probe wieder gewogen, um eine Gewichtsänderung festzustellen, und dann nach Debye-Scherrer wieder röntgenographisch untersucht. Die Ergebnisse dieser Versuche sind in Tabelle 1 wiedergegeben. Wie aus diesen Versuchen hervorgeht, läßt sich β-Wolfram restlos in α-Wolfram umwandeln. Die dabei auftretende Gewichtsänderung fällt unter die Grenze der Versuchsfehler.

Da nun trotzdem noch Bedenken entstehen könnten, daß die neue β-Modifikation des Wolframs vielleicht ein Wolframhydrid sei, so wurden die obigen Umwandlungsveruche wiederholt, ohne daß während des Ausglühens evakuiert wurde. Mit der in Fig 3 wieder gegebenen Versuchsanordnung sind die während des

Tabelle 1.

Umwandlungsversuche im Hochvakuum.

Einwage in g	Glühtemp. °C	Glüh-dauer Min.	Gewichts-änderung g	Rö-Film nach dem Ausglühen
0,1016	900	60	-0,0002	1249: Reines α-Wolfr.
0,1270	830	45	-0,0001	1247: "
0,1092	720	60	+0,0002	1237: Wenig β-W. viel α-W.
0,1636	650	60	-0,0002	1339: β-W neben α-W.

Ausglühens auftretenden Gase spektral-analytisch untersucht worden.

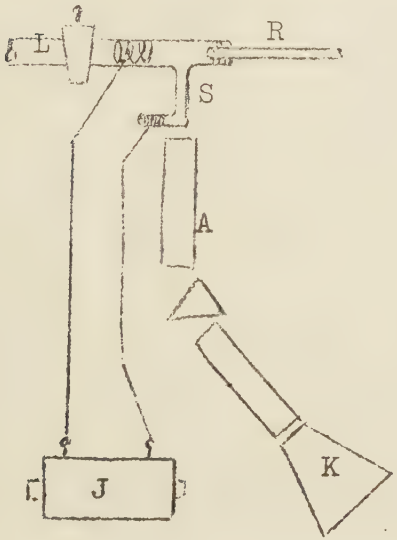


Fig. 9.

Die Apparatur ist dieselbe wie oben, nur wurde sie ergänzt durch ein Spektralröhrchen S, in welchem das zu untersuchende Gas mit Hilfe des Induktoriums I zum Leuchten gebracht wurde. A ist der Spektralapparat mit der Kamera K.
Die auf diese Weise erhaltenen Spektren waren untereinander sämtlich gleich.

Es soll noch erwähnt werden, daß sich während der Versuche der Druck von 10^{-4} mm Hg nur auf 10^{-1} mm erhöhte. Eine Überschlagsrechnung unter Zugrundelegung der eingewogenen Substanz und des zur Verfügung stehenden Raumes ließ für das Hydrid WH 50 mm Quecksilber-Druckzunahme erwarten. Wie nun auch aus den Spektren hervorgeht, konnte nach den Ausglühungen im Hochvakuum nicht die geringste Änderung des Spektrums beobachtet werden. Die in Wirklichkeit auftretende kleine Druckzunahme ist auf Durchlässigkeit des Quarzrohres für Luft bei hoher Temperatur zurückzuführen, weil beide Spektren stets dieselben Banden zeigen (Luftspektrum, hauptsächlich Stickstoffbanden). Diese Versuche bestätigen also die Existenz der neuen Wolframmodifikation und widerlegen die Annahme eines Hydrides in diesem Stoff.

3. Dichtebestimmungen.

Die Dichte eines Stoffes läßt sich rechnerisch in folgender Weise ermitteln:

$$d = \frac{n \cdot M}{V \cdot L}$$

d = Dichte
M = Atom bzw. Molekulargewicht.
V = Elementarvolumen
n = Zahl der Atome bzw. Molekel im Elementarkörper.
L = Loschmidt'sche Zahl.

} aus dem Röntgendiagramm errechnet.

Für β-Wolfram erhält man hiernach eine Dichte = 19,0. Dieser Wert sollte nun durch pyknometrische Bestimmung an den Kathodenprodukten der Versuche 32, 33, 34 bestätigt werden.

Zunächst wurde nach dem üblichen Verfahren die Dichte in kleinen Pyknometern in reinstem Xylol nach

Entfernen der anhaftenden Luft durch Auspumpen mit einer Wasserstrahlpumpe bestimmt und folgende Werte erhalten:

$$d = \begin{matrix} 12{,}15 \\ 12{,}50 \\ 12{,}06 \\ 12{,}18 \end{matrix} \text{ im Mittel } 12{,}22.$$

Handelsübliches Wolfram gab unter denselben Bedingungen den richtigen Dichtewert.

Diese überraschende Abweichung von dem oben errechneten Wert machte es nötig, nach dem Grund dieser Differenz zu suchen. Unter der Annahme, daß noch anhaftende Luft am Wolfram die Dichte zu niedrig erscheinen läßt, wurde die Bestimmungsmethode wie folgt verfeinert: Zunächst wurde versucht, durch 48-stündiges Auspumpen mit der Wasserstrahlpumpe andere Werte zu erhalten. Das Ergebnis davon war eine Dichte von 12,17 im Mittel. Nun wurde die Substanz unter Xylol im Pyknometer ausgekocht und nach sorgfältigem Abkühlen gewogen, ohne daß das Wolfram erst wieder mit Luft in Berührung kam. Die auf diese Weise ermittelte Dichte war 12,28. Schließlich wurde die Substanz + Pyknometer im Hochvakuum (10^{-4}mm Hg) 2 Stunden lang bei 300° erhitzt und das Xylol ohne vorherigen Luftzutritt zur Substanz eingefüllt. Das geschah in folgender Anordnung:

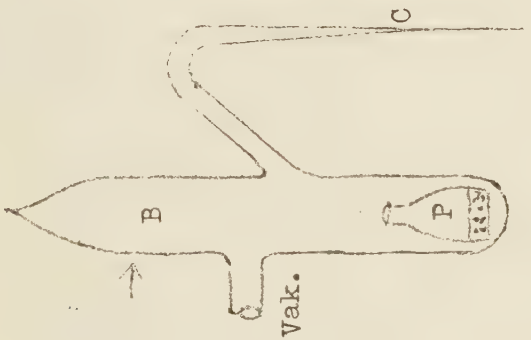


Fig. 10.

In ein einseitig zugeschmolzenes Glasrohr B wird das Pyknometer P + Substanz gebracht und nachträglich erst oben abgeschmolzen. Die an der Seite des Rohres B angeschmolzene Kapillare C war vorläufig noch ganz verschlossen. Es wurde das Rohr B auf 10^{-4} mm Quecksilberdruck ausgepumpt und im unteren Teil, wo sich das Pyknometer befindet, mit einem Ölbad 2 Stunden lang auf 300° erhitzt. Nun wurde die in reinstes Xylol eintauchende Spitze der Kapillare vorsichtig abgebrochen, sodaß sich jetzt ohne vorherigen Luftzutritt das Rohr B und Pyknometer P langsam mit Xylol füllte. Nachdem eine zur Füllung des Pyknometers hinreichende Menge Xylol übergesaugt war, wurde das Evakuieren unterbrochen und das Xylol entfernt. Nun füllte sich die Apparatur langsam mit Luft, und es konnte sodann das Rohr B an der Stelle des Pfeiles abgesprengt und das Pyknometer herausgeholt werden. Nach dem Wägen wurde eine Dichte von 12,28 erhalten. Wenn man die durch quantitative Analyse gefundenen 6,14% Kieselsäure berücksichtigt, so erhöht sich die experimentell ermittelte Dichte des β-Wolframs auf 13,1.

Aus diesen Messungen erkennt man, daß die Abweichungen in der Dichte lediglich durch die Beschaffenheit des Wolframs bedingt sind. In erster Linie kommt dafür die außerordentlich feine Korngröße des β-Wolframs in Frage, welche mit großer Oberflächenentwicklung verbunden ist. Die kleine Korngröße dieser Produkte ist schon aus der Verbreiterung der Debye-Interferenzen bei größeren $\frac{\sin\vartheta}{\lambda}$ - Werten deutlich zu erkennen. Von Langmuir[23] ist vor kurzem festgestellt und von Boas und Rupp[24] bestätigt worden, daß fein verteiltes Wolfram außerordentlich

---

23) Z.f. angew. Ch. 43, 296.
24) Ann. phys. 7, 983.

stark Sauerstoff adsorbiert, welcher selbst bei höheren Temperaturen noch nicht zu entfernen ist. Diese Gasschicht auf dem fein verteilten Wolfram wurde nun für die zu kleinen Dichten verantwortlich gemacht. Diese Annahme fand eine Stütze darin, daß zwei Proben von sogenanntem „schwarzen Wolfram", welche bei Temperaturen von etwa 700° durch Reduktion mit Wasserstoff erhalten worden sind und ebenfalls außerordentlich fein verteilt waren, gleichfalls zu kleine Dichten lieferten.

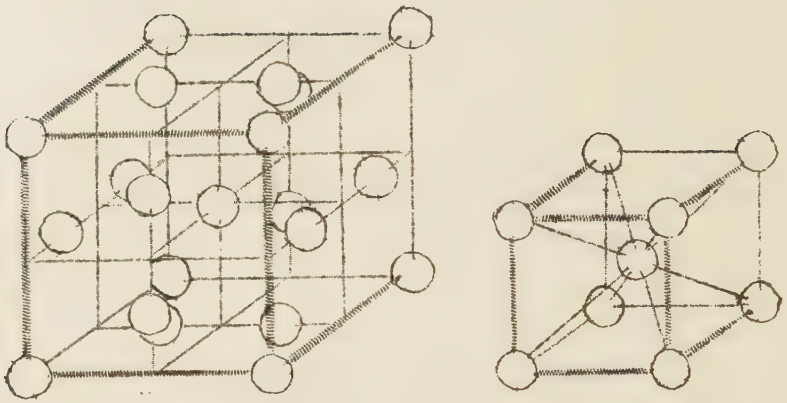
Probe I : d = 13,35 Probe II : d = 14,60

4. Morphotropie-Betrachtungen.

Bei der thermischen Behandlung des β-Wolframs im Hochvakuum war der Übergang der β-Form in die α-Form als irreversibler Modifikationswechsel beobachtet worden. Es hat außerhalb des Rahmens dieser Arbeit gelegen, den genauen Umwandlungspunkt zu bestimmen, jedoch kann derselbe nach dem vorliegenden Versuchsmaterial zu etwa 600-650° angegeben werden. Es soll jedoch darauf hingewiesen werden, daß diese Umwandlung nicht momentan, sondern mit verhältnismäßig geringer Geschwindigkeit von statten geht. Die irreversible Umwandlung steht im vollen Einklang mit der röntgenographisch bestimmten Struktur der beiden Wolframmodifikationen (siehe Fig.11).

(Fig. 11 nächste Seite).

Fig. 11[25)]



β Wolfram α

Die im β-Gitter vorhandenen verschiedenen Abstände zwischen den Atomen (2,52 Å und 2,28 Å)[25)] deuten auf ein metastabiles Gleichgewicht der Bausteine hin, die nach erfolgter Umwandlung in die α-Form (gegenseitiger Abstand stets 2,73 Å) ein Minimum an potentieller Energie aufweisen.

5. Die Bildung des β-Wolframs.

Nachdem nunmehr die neue β-Modifikation des Wolframs eindeutig sichergestellt ist, sollen jetzt die Bedingungen, unter denen sie entsteht, ausführlich diskutiert werden.

Aus den thermischen Umwandlungen geht hervor, daß β-Wolfram bei 700° instabil ist und in die α-Modifikation umgewandelt wird. Ferner ist im vor-

---

25) Diese Daten entstammen der röntgenographischen Auswertung des β-Wolframfilmes durch Herrn Priv.-Doz. Dr. Ebert, s.Z. anorg. allgem.Ch. 198. 116.

angehenden Abschnitt bereits darauf hingewiesen worden, daß die Umwandlung der β-Form in die α-Form bei 650° mit verhältnismäßig geringer Gschwindigkeit von statten geht. Auf Grund dieser Beobachtungen war zu erwarten, daß die Elektrolysen bei Temperaturen von 700° zu α-Wolfram führen würden. Diese Vermutung wurde bestätigt durch die Versuche der Übersicht 15, bei welchen derselbe Schmelzelektrolyt benützt wurde wie bei den Versuchen 32, 33, 34.

(Übersicht 15 siehe Seite 56).

Übersicht 15.

Schmelzelektrolyt: 3,5 $K_4P_2O_7$: 6,5 $Na_4P_2O_7$: 3,3 WO_3.

Temperatur 700°

Versuchsbedingungen					Versuchsergebnisse.			
Nr.	Stromdichte A/cm^2	Stromstärke A	Klemmenspannung V	abgesch. Cu a.d. Coul. Kathode	Beschaffenheit des Kathodenproduktes.	qualit.Analyse	Rö-Diagramm	Menge
95	0,01	0,12	1,0	0,3 g	fällt in Schalen v.d. Kathode ab.	reines W	reines α-W	0,1 g
96.	0,03	0,21	1,2	0,4 g		"	α-W neben Spur „β-W	0,15 g
97.	0,05	0,35	1,5	0,4 g		"		0,15 g

Vergleicht man diese Versuchsergebnisse mit denen der Versuche 32, 33, 34, so erkennt man, daß lediglich durch die Temperaturerhöhung von 650° auf 700° als Kathodenprodukt nicht mehr reines β-Wolfram, sondern α-Wolfram erhalten wurde.

Alle Versuche, die zu reinem Wolfram führten, ergeben als Kathodenprodukt die reine β-Form, solange man entweder bei Temperaturen arbeitet, die unter dem Umwandlungspunkt liegen oder oberhalb desselben, wo die Umwandlungsgeschwindigkeit in die α-Form so klein ist, daß sich während der Elektrolysendauer praktisch kein β-Wolfram in die α-Form umlagert. Diese Temperatur war bei den beschriebenen Versuchen maximal 650° in der Schmelze, wobei aber noch bemerkt sei, daß direkt an der Kathode wegen der Wärmeleitung des Nickels wahrscheinlich die Temperatur noch etwas niedriger gewesen war. Bei 650° machte sich zuweilen ein scheinbarer Einfluß der Stromdichte bemerkbar, in dem Sinne, daß bei konstanter Temperatur mit steigender Stromdichte die β-Form begünstigt wird. Dieser Einfluß ist insofern nur scheinbar, als die Elektrolyse im Temperaturgebiet bereits meßbarer Umwandlungsgeschwindigkeit vor sich geht. Es wird also dann der Anteil an α-Wolfram um so größer sein, je länger die Elektrolyse durchgeführt wurde bzw. je kleiner die Stromdichte war. Wenn also bei 650° α-Wolfram entstanden war, wie z.B. bei den Versuchen 31 - 34, so ist dieses erst sekundär gebildet worden. Die Möglichkeit, reines β-Wolfram bei 650° elektrolytisch zu gewinnen, ist also darin begründet, daß die Umwandlung bei dieser Temperatur nur außerordentlich langsam verläuft. Daraus ergibt sich als Bedingung für die Elektrolyse, daß bei nicht zu kleinen kathodischen Stromdichten gearbeitet wird, weil sonst die Abscheidungsgeschwindigkeit des β-Wolframs gegenüber der Umwandlungsgeschwindigkeit in die α-Form zu klein ist.

Zusammenfassung.

Es werden Schmelzen aus Metaphosphorsäure bzw. Phosphaten, in welchen Wolframtrioxyd gelöst ist, der Elektrolyse unterworfen. In geschmolzener Metaphosphorsäure oder Metaphosphat plus Wolframtrioxyd wurde stets Phosphor neben Wolfram gleichzeitig entladen. Hierfür wurde die Bildung komplexer Phoshpor-Wolframsäuren verantwortlich gemacht, in denen das Wolframtrioxyd schwerer reduzierbar ist als das Phosphat. Wenn man die freie Metaphosphorsäure durch Pyrophosphat ersetzt, wodurch der Elektrolyt alkalischer gemacht wurde, so konnte reines Wolfram elektrolytisch gewonnen werden. Die Potentialänderungen bei steigender Stromdichte wurden mit Hilfe einer Vergleichselektrode verfolgt. Bei Temperaturen von 700° wurde stets die bisher bekannte α-Modifikation erhalten, während bei 650° in Schmelzen von nicht zu hoher Wolframkonzentration stets die β-Modifikation auftrat. Bei verhältnismäßig hoher Wolframkonzentration bildeten sich bei 650° hauptsächlich Wolframbroncen an der Kathode.

Die neu entdeckte β-Modifikation des Wolframs wurde aus der qualitativen Analyse und dem Röntgendiagramm erkannt und dann sowohl durch röntgenographische als auch durch quantitative, chemische Analyse und thermische Behandlung im Hochvakuum bestätigt. Bei 650° beginnt schon die irreversible Umwandlung des β-Wolframs in die α-Form mit sehr kleiner Geschwindigkeit.

Dichtebestimmungen zeigten eine Abhängigkeit der Dichte von der Korngröße.

Herrn Prof. Dr. phil. Dr.-Ing. E.h. O. Ruff und Herrn Priv.-Doz. Dr. H. Hartmann möchte ich an dieser Stelle ganz besonders für ihre vielseitige Unterstützung sowie für das stets erwiesene Wohlwollen meinen herzlichen Dank aussprechen. Herrn Priv.-Doz. Dr. F. Ebert danke ich für seine Unterstützung bei der Ausführung der röntgenographischen Arbeiten.

L e b e n s l a u f .

****

Ich, Otto Bretschneider, bin am 20. April 1902 in Markersdorf (jetzt Ortsteil Chemnitz) als Sohn des Gutsbesitzers Karl Bretschneider geboren.

Ab Ostern 1914 besuchte ich nacheinander die Städt. Realschule und die Staatliche Gewerbe-Akademie in Chemnitz, welche ich im Herbst 1923 mit dem Reifezeugnis für „Ingenieur-Chemiker" verließ. Anschließend war ich zunächst ein Jahr in einer Chemnitzer Maschinenfabrik in der Materialprüfungs-Abteilung tätig und dann 1 1/2 Jahr bei der Firma Zschimmer u. Schwarz, Chemische Fabrik Dölau, in Greiz-Dölau als Betriebsassistent. Ostern 1926 wurde ich an der Sächsischen Technischen Hochschule zu Dresden in der chemischen Abteilung immatrikuliert und bestand dort sowohl die Diplom-Vorprüfung Ostern 1928 als auch die Diplom-Hauptprüfung im November 1929 mit „sehr gut". Seit 1. Juli 1929 bin ich als Assistent im Anorganisch-Chemischen Institut der Technischen Hochschule Breslau tätig.

****

*